Osaka University Knowledge Archive

Title	III族窒化物希薄磁性半導体の創製とその評価に関する研究
Author(s)	木村, 重哉
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/11094/23431
DOI	
Rights	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

http://ir.library.osaka-u.ac.jp/dspace/

Osaka University

工LP 12662

III 族窒化物希薄磁性半導体の創製とその評価に関する研究

2008 年 2 月

木村 重哉

Kimura Shigeya

III 族窒化物希薄磁性半導体の創製とその評価に関する研究

2008 年 2 月

木村 重哉

Kimura Shigeya

要旨

本論文では、III 族窒化物希薄磁性半導体をスピントロニクスデバイスへ応用可能とするために必要な課題である「磁性元素の母体材料への固溶度の改善」、「磁性元素の d 準位とバンドギャップとの位置の制御」、「相分離状態の観測と制御」、「結晶構造・結晶性と磁化特性の関係の検討と制御」をコンセプトとした新しい III 族窒化物希薄磁性半導体を創製し、そのための要素技術の確立と物性の追究をすることを目的として行った研究に関して論じている。

まず、研究報告例の少ない InCrN を MBE(分子線エピタキシ)法で作製し、成長条件の最適化を行った。最適条件下で作製した InCrN において Cr が In サイトを置換していることを X 線微細構造(X AFS)測定により示した。続いて、新規四元混晶半導体である高 In 組成(In,Ga,Cr)N の作製を行い、In 組成の制御によってバンドギャップを変調させることに成功した。さらに、(In,Ga,Cr)N、GaCrN、AlCrN の局所構造と電子状態についての比較検討を行った。

次に、MBE 法で成長した Al_2O_3(0001)基板上 GaCrN において立方晶の導入が確認されたことを基に、Cr のドープが立方晶への相転移を促進することを示し、これを応用することによる c-GaCrN の創製の可能性に言及した。次に、MgO(001)基板上に立方晶 GaCrN(001)を成長し、これがエピタキシャル成長していることを X 線回折測定(ω-2θ モードおよび逆格子マッピング)やフォトルミネッセンス測定, 透過型電子顕微鏡の観察により明らかとした。また、V/III 比や成長温度などの結晶成長条件が、Cr の GaN へのドーピング特性や結晶性に大きな影響を与えることを示し、Cr 濃度が 0.2 %の c-GaCrN からは M-H 曲線が明瞭なヒステリシスを示す室温での強磁性を観測した。さらに、低温成長によって 6 %の Cr 原子がカチオンサイトに固溶した立方晶 GaCrN の作製に成功し、固溶度の改善と相分離状態が磁化特性へ及ぼす影響を明らかにした。

また、デバイスへの応用性に優れた Si(001)基板上に ECR-MBE 法で多結晶 GaCrN を作製した。磁化測定によって室温で単結晶 GaCrN と同様のヒステリシス曲線を描くとことを観測し、その有用性を示した。

さらなる固溶度の改善を目的として GaN への Cr 原子のデルタドープを試み、局所的に Cr 濃度の高い層を形成できることを示した。また、デルタドープ層の Cr 原子周りの局所構造は Cr と Ga による微小でメタリックなクラスターとなっていることを XAFS 測定によって明らかとした。Cr のデルタドープ時に活性窒素も同時に照射する成長法を試み、その Cr 原子まわりが四面体配位となることを示した。

最後に、本研究において(In,Ga,Cr)N や立方晶 GaCrN, 多結晶 GaCrN, Cr デルタドープ GaN, 四面体配位 CrN なる全く新しい III 族窒化物希薄磁性半導体の創製に成功し、それらの新しい可能性を拓いたことを本論文の結論として述べている。

目次

第 1 章　序論 ---------- 1

1.1 研究背景
  1.1.1 半導体スピントロニクス
  1.1.2 III-V 族希薄磁性半導体
  1.1.3 III 族窒化物半導体
  1.1.4 III 族窒化物希薄磁性半導体
  1.1.5 III 族窒化物希薄磁性半導体の位置づけ
1.2 本論文の研究対象と目的
  1.2.1 III 族窒化物希薄磁性半導体の研究における課題
  1.2.2 課題に対するアプローチと研究目的
1.3 本論文の構成と概要
参考文献

第 2 章　実験原理・方法 ---------- 19

2.1 試料の作製法
  2.1.1 MBE 装置の原理と構成
  2.1.2 基板の前処理
  2.1.3 分子線の供給法
  2.1.4 RHEED によるその場観察
2.2 評価法とその原理
  2.2.1 膜厚の測定法
  2.2.2 組成分析法
  2.2.3 構造の評価法
  2.2.4 電気的特性の評価法
  2.2.5 光学特性の評価法
  2.2.6 磁化特性の評価法
  2.2.7 X 線吸収微細構造の測定法
2.3 まとめ
参考文献

第 3 章　六方晶 III 族窒化物希薄磁性半導体の創製とその物性 ---------- 41

3.1 (In,Ga,Cr)N の結晶成長とその評価
  3.1.1 結晶成長
  3.1.2 Cr まわりの局所構造
  3.1.3 電気特性
  3.1.4 光学特性
3.2 GaCrN, AlCrN, InCrN の相互比較
  3.2.1 Cr 周りの局所構造
  3.2.2 Cr 周りの電子状態
3.3 まとめ
参考文献

第 4 章　立方晶 GaCrN の創製とその物性 ------------------------------------58

4.1 Al_2O_3(0001)基板上 GaCrN における立方晶の導入
4.2 MgO(001)基板上における c-GaN の結晶成長とその物性
4.3 MgO(001)基板上における c-GaCrN の結晶成長とその物性
　4.3.1 結晶成長
　4.3.2 Cr のドーピング特性
　4.3.3 構造評価
　4.3.4 Cr 周りの局所構造
　4.3.5 磁化特性
4.4 低温成長 c-GaCrN
　4.4.1 c-GaCrN の低温成長
　4.4.2 低温成長 c-GaCrN の Cr まわりの局所構造
　4.4.3 低温成長 c-GaCrN の磁化特性
4.5 まとめ
参考文献

第 5 章　Si 基板上多結晶 GaCrN の創製とその物性---------------------------- 94

5.1 結晶成長と構造評価
5.2 Cr 周りの局所構造
5.3 磁化特性
5.4 まとめ
参考文献

第 6 章　Cr デルタドープ GaN の作製と構造評価------------------------------102

6.1 試料について
6.2 Cr のドーピングプロファイル
6.3 構造評価
6.4 デルタドープした Cr 原子の挙動
6.5 まとめ
参考文献

第 7 章　四面体配位 CrN の創製への試み---110

7.1 結晶成長
7.2 Cr 周りの電子状態
7.3 まとめ
参考文献

第 8 章　結論---115

謝辞
研究業績

第1章　序論

1.1 研究背景

高度情報化社会である今日、より多くの情報をより早く処理することが求められており、半導体デバイスの分野においては従来よりも高性能で高速に動作する光・電子デバイスの開発が進められている。分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy: MBE)や有機金属気相法(Metal-Organic Vapor phase Epitaxy: MOVPE)などの結晶成長技術の向上は、良質な半導体結晶や原子層単位で制御されたデバイス構造の作製を可能にし、三元、四元混晶半導体の作製や、超格子・量子井戸・量子ドット構造などの低次元電子系の物性の解明、高電子移動度トランジスタ(HEMT)やヘテロバイポーラトランジスタ(HBT)などの高速電子デバイスの作製、発光ダイオードや半導体レーザなどの光デバイスの作製といった研究が盛んに行われている。

上述のように主に情報処理に用いる半導体デバイスは、電子のもつ"電荷"の性質を利用したものであるが、最近、電子が電荷とともにスピンをもつことに注目し、従来のエレクトロニクスにこの"スピン"の自由度を積極的に取り入れた"スピントロニクス"なる新しい分野が形づくられつつある。ここでは、このスピントロニクスを半導体デバイスへ適用した"半導体スピントロニクス" の研究背景とその動向および当該分野での本研究の位置づけを述べる。

1.1.1 半導体スピントロニクス

半導体スピントロニクスは大きく二つの分野に分けられる [1]。一つは、半導体と磁性体の性質を併せ持つ磁性半導体や磁性体と半導体を組み合わせた構造によって半導体に磁性体的な機能を持たせて、従来の半導体にない機能を有するデバイスの作製を目標とする分野である。例えば光アイソレータや不揮発性メモリなどの機能を半導体に持たせたるといった応用例などが挙げられる。もうひとつは、半導体中のスピンの量子力学的側面に注目して、例えば非磁性半導体中のスピンを光や電界・超構造によって制御・操作して量子演算を実現することなどを期待して研究がなされている分野である。

これらのうち､前者に相当する半導体結晶の一部の原子を磁性元素で置換した希薄磁性半導体(Diluted Magnetic Semiconductor: DMS)は、半導体の持つ光学的・電気的特性に磁気的特性、すなわち"スピン"の自由度が加わるために、これらの特性が相互に関係した従来の半導体デバイスではなし得ない新しい機能を持った光･電子デバイスの創製を期待できる。特に発光特性をもつ化合物半導体に希土類や遷移金属をドープしたDMSは、メモリー効果、スピン偏極、ゼーマン効果などの磁気光学効果を利用した光アイソレータや光論

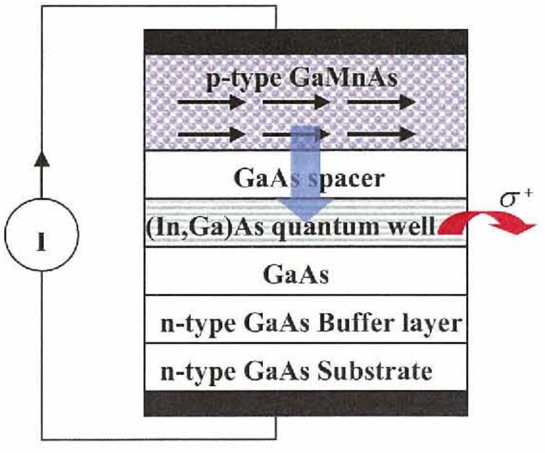


Fig. 1.1. スピン注入型 pn 接合 LED.[1]

理回路、光スイッチ、波長可変素子、スピン LED などへの応用が考えられている。具体例として、Fig.1.1 に Ohno ら [2]が 1999 年に発表したスピン注入型の pn 接合 LED を示す。これは、DMS である GaMnAs の層でスピン偏極したホールが、GaAs の層を通って(In,Ga)As 量子井戸にてスピン無偏極の電子と再結合することにより円偏光を発生する光デバイスであり、”pn 接合を利用したスピン注入”という半導体のキャリア輸送特性(注入)と、スピンの伝導、そして発光特性を巧みに利用した例であるといえる。

DMS の具体的な材料としては、II-VI 族半導体をベースとした(Cd, Mn)Te, (Zn, Mn)Se, (Zn, Co)O, (Ti, Co)O や、III-V 族をベースとした InMnAs, GaMnAs, GaMnN、I-VI 族をベースとした(Pb, Sn, Mn)Se などが研究されている。これらのうち、II-VI 族半導体は、ドーピングによる伝導型制御が一般的に難しく、半導体エレクトロニクス材料として用いられる機会が少なかったが、これをベースとした DMS の作製においては、磁性元素の高濃度ドーピングが可能な点や量子構造の作製が容易な点で有利である。近年ドーピング技術が発達し、(Cd, Mn)Te や(Zn, Cr)Te などで強磁性が確認され、(Zn, Co)O や TiO_2:Co などで室温強磁性となったことが報告されている [1]。

1.1.2 III-V 族希薄磁性半導体

III-V 族半導体をベースとした DMS は、(Ga, Mn)As や(In, Mn)As を中心に研究が進められてきた。これらは低温で強磁性を示し、異常ホール効果や磁気円二色性(MCD)の磁場依存性でのヒステリシス特性の観測など DMS 特有の物性が明らかにされ、前述のスピン注入型の spin-LED などのスピントロニクスデバイスへの応用の研究も盛んに行われてきている。

また、従来室温に程遠いとされていた当該材料のキュリー温度を上昇させることを目的とした研究も盛んに行われている。平均場近似を用いた *p-d* Zener モデルによれば、キュリー温度の上昇のためには磁性元素の濃度とキャリア数の増加を図る必要があり [3]、例えば一般に行われる磁性元素と母体材料の原料を同時に供給する MBE 成長においては、磁性元素の高固溶度の実現には低温成長 [4]や高 As 圧下での成長、より薄い膜厚での成長が有効であるという研究結果が報告されている [5]。しかし同時に、これらの方法では As アンチサイトや格子間位置への Mn や As の導入などの点欠陥が容易に導入されることが知られている。これに対しては、成長温度以下での成長後アニール処理によって格子間位置 Mn の抑制が可能であることなどの報告があり、これらの努力によって現在、(Ga, Mn)As においては Mn の固溶度は 10%以上にまで至っている [5]。しかし、現時点(2007 年)でも上述の原料を同時に供給する手法で作製された(Ga, Mn)As のキュリー温度は 160 - 173 K 以下と、室温で動作するスピントロニクスデバイスへの応用には未だ程遠い値となっている [5]。

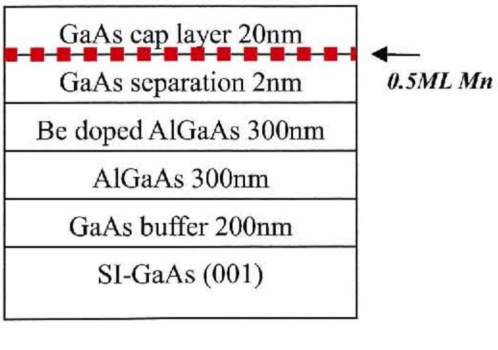


Fig. 1.2 GaAs への Mn の δ ドープ.[6]

近年、Nazmul らは、Mn をデルタドープした GaAs 層と p 型の AlGaAs 層とでヘテロ構造を構成し、これ

にアニール処理を施すことによって250 K程度のキュリー温度を持つ試料を作製した。これは、Fig. 1.2に示す通り局所的に高い濃度のMnのデルタドープ層とGaAs/p-AlGaAsヘテロ接合によって生成する二次元ホールガスの波動関数とが重なる時に磁性秩序が現れ、強磁性が起こるような構造となっている[6]。このような空間分離型のドーピング法であるδドープ法を用いることで、磁性元素やp型ドーパントのMgやBeを同時に供給する場合に発生する複合欠陥の生成を抑制し、局所的な磁性元素の濃度、正孔のドーピング量を多くすることができてキュリー温度の上昇を図ることができることが実証された。

1.1.3 III族窒化物半導体[7]

III族窒化物半導体であるGaN, AlNおよびInNは、いずれもウルツ鉱構造を安定相とし、直接遷移型のエネルギーバンドを持つ半導体である。また、これらによる三元・四元混晶($Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$)を構成しても全て直接遷移型のバンドギャップとなるため、バンドギャップをInNの約0.7 eVからAlNの6.2 eVまで連続的に制御でき、各波長の発光を得ることができる。すなわち、可視光の全域と、紫外・赤外までの広域の波長をカバーする発光ダイオード(Light emitting diodes: LEDs)やレーザーダイオード(Laser diodes: LDs)、紫外線検出素子用材料として最も有望な材料系であることが知られている。

また、電気的特性に関してもSiを凌駕する物性を有しており、従来Siで構成していたエレクトロニクスデバイスにIII族窒化物半導体を用いることでより優れた特性を持つデバイスとすることが期待できる。例えば、GaNは電子飽和速度がGaAsの値よりも大きく、AlNやAlGaNは負の電子親和力を持つことなどから、超高周波、高出力動作のトランジスタや固体電子エミッタへの応用の研究も進められている。このほか、AlNやGaNではSiやGaAsに比べて化学的に安定であることからパワーエレクトロニクスへの応用も期待できる材料系である。

しかし、結晶成長の難しさやエピタキシャル成長のために必要な格子定数の整合する基板結晶がなくヘテロ成長を余儀なくされてきた点から、良質な結晶が得難く、多くの残留キャリア(電子)が存在してp型の結晶を得ることが容易ではないことが知られている。p型のGaNが初めて作製されたのは1989年であり、それ以来低温バッファー層などのMOVPEやMBEでの結晶成長技術の向上により伝導型・伝導度の制御が可能となり、現在ではIII族窒化物半導体で作製されたLEDやLDは研究段階から実用化にまで至っている。

一方、GaN, AlNおよびInNは、安定相のウルツ鉱構造だけでなく、準安定相の閃亜鉛鉱構造もとり得ることが知られている。閃亜鉛鉱構造(立方晶)は、ウルツ鉱構造(六方晶)に比べて対称性が高いため、キャリアに対する散乱が小さく、ドーピング特性が良いといった光・電子デバイスへの応用上の利点が多いことが期待できる。そのため、閃亜鉱構造でのIII族窒化物半導体の結晶成長やデバイスへの応用に向けた研究[8]も、多くの研究機関で研究が進められつつある。

以上は単結晶のIII族窒化物半導体に関する背景であるが、多結晶のものに関しても興味深い実験結果とその応用可能性を示した報告がある。Fig. 1.3はMo基板やglass基板上に作製し

た多結晶 GaN のバンド端近傍からの発光が Al_2O_3 基板上に作製された単結晶のものと同程度の強度で得られた報告例[9]である。同図をみると、点欠陥に起因するとされているイエロールミネッセンスからの発光が単結晶のもので明確に観測されるのに対し、多結晶のものではほとんどみられていないことがわかる。この結果は、エピタキシャル成長で単結晶を作製するよりも、多結晶で作製したこれらの試料の方が点欠陥の生成が抑制されている可能性を示唆している。

また、多結晶 GaN をフィールドエミッションディスプレーの電子放出源として応用する研究なども進められている[10]。

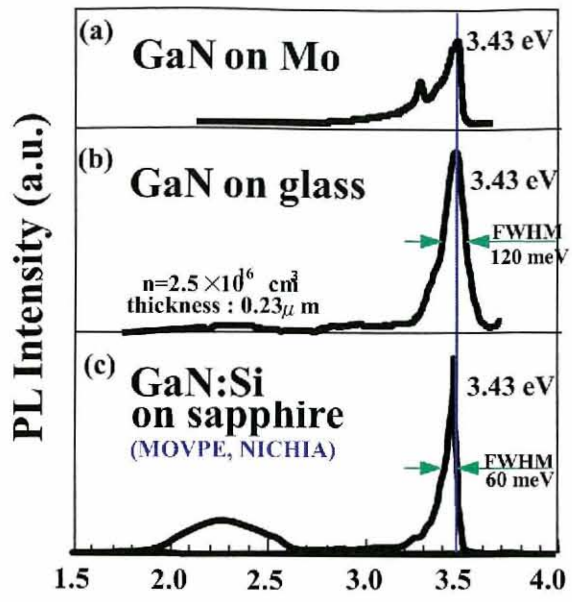


Fig. 1.3 Mo, glass および sapphire 基板上 GaN の発光特性.[9]

1.1.4 III 族窒化物希薄磁性半導体

III 族窒化物半導体である GaN や AlN、InN をベースとした DMS は、実験で室温以上の強磁性が得られたという報告が多い点や強磁性発現のメカニズムが二重交換相互作用とされている点で、GaAs や InAs をベースとしたものと異なっている。ここでは、これらの理論的、実験的背景を以下に概説する。

(1) 第一原理計算による理論的研究の背景とその研究動向

2000 年に Dietl らは、Zener の *p-d* 交換作用モデルに基づいた平均場近似による DMS のキュリー温度の見積もりを行い、Fig. 1.4 のような結果を得ている[3]。Fig. 1.4 はホール濃度が 3.5 $\times 10^{-20}$ /cm^3 の各半導体材料に 5 %の Mn をドープした場合に得られるキュリー温度を示して

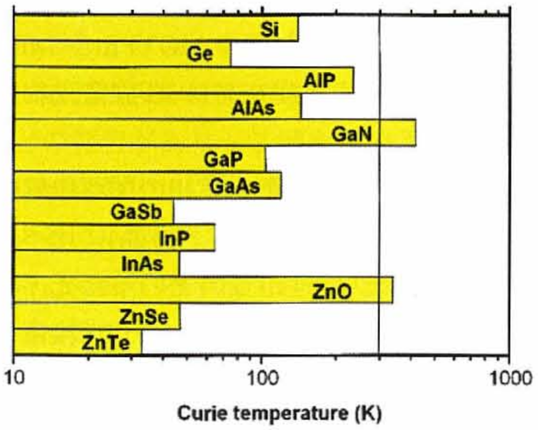


Fig. 1.4 ホール濃度が 3.5×10^{-20} /cm^3 の各半導体材料に 5 %の Mn をドープした場合に得られるキュリー温度. Zener の *p-d* 交換作用モデルに基づいた平均場近似によって計算された.[3]

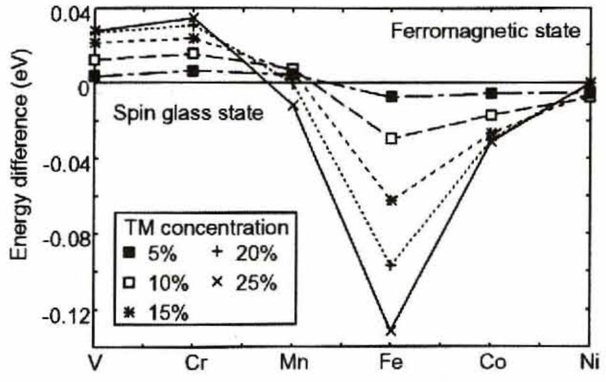


Fig. 1.5 局所スピン密度近似(LSDA)に基づく第一原理計算によって GaN に各遷移金属をドープした場合のエネルギー状態.[11]

おり、同結果は GaN や ZnO などのワイドギャップ半導体をベースとした場合に室温で強磁性となることを示している。また、2001 年に Sato らは局所スピン密度近似(LSDA)に基づく第一原理計算によって GaN に各遷移金属をドープした場合のエネルギー状態を計算し [11]、Fig. 1.5 に示すとおり Cr, V もしくは Mn をドープした場合に強磁性状態が安定であることを示した。

III 族窒化物希薄磁性半導体の第一原理計算による電子状態の計算や、キュリー温度の見積もりは Sato らによって特に GaMnN の系で精力的に研究が進められている。Fig. 1.6 に GaMnN の第一原理計算によって得られた状態密度(Density of states: DOS)を示す [11]。Mn の 3d 準位は N の 2p 準位よりも浅く、強い p-d 混成の結果、Mn-3d 状態を主成分とするスピン分極した不純物バンド(t_2 バンド)がギャップ中に現れ、これが部分的に電子(スピン)に占有されて強磁性状態が安定化することとなる(二重交換相互作用 : Double exchange)。深い準位の波動関数の局在化を反映してほぼ最近接 Mn 原子間のみに相互作用が働くため、短距離相互作用となる。なお GaCrN の場合も Cr の t_2 バンドが、電子配置の関係から Mn の t_2 バンドよりもエネルギーの高い位置に存在するものの、Fig. 1.5(b)に示す通り磁性不純物のバンドがバンドギャップ中に局在していることには変わりなく、強磁性の起源を GaMnN のモデルと同様に考えてよいものといえる。

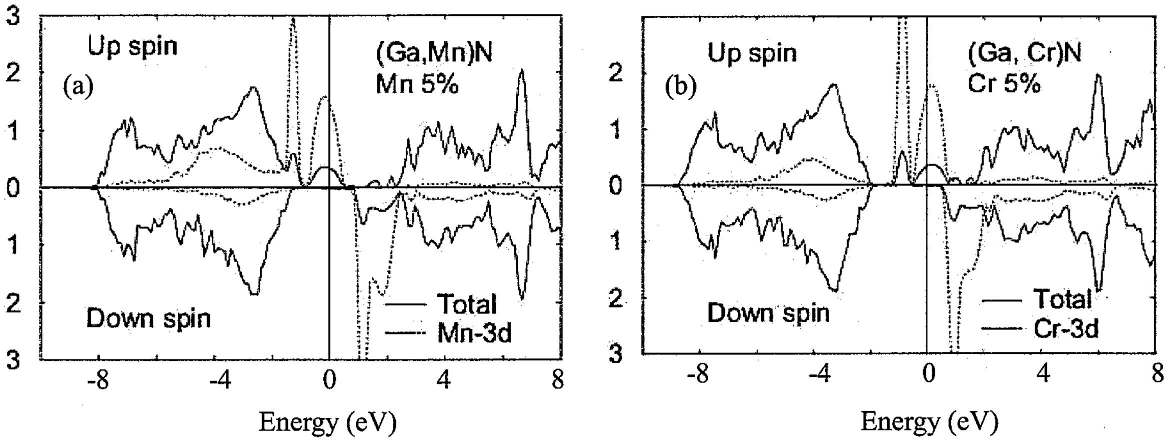


Fig. 1.6 第一原理計算によって計算された(a) (Ga, Mn)N と(b) (Ga, Cr)N の状態密度.[11]

Fig. 1.7 に、コヒーレントポテンシャル近似(CPA)で計算された DMS の電子状態（配置平均されている）を表す有効媒質中に 2 つの磁性原子対を置き、その磁気モーメントが平行な状態から互いに少し傾けた場合のエネルギーの変化を第一原理計算から計算し、これと Heisenberg ハミルトニアンとを見比べることによって得られた磁性原子対間に働く交換相互作用 J の磁性原子間距離依存性を示す [12]。ここから、GaMnAs に比べ、GaMnN における Mn 原子間の交換相互作用 J の大きさは絶対値としては 10 倍程度大きいが、1 格子定数程度の短距離でのみ働く相互作用であることがわかる。

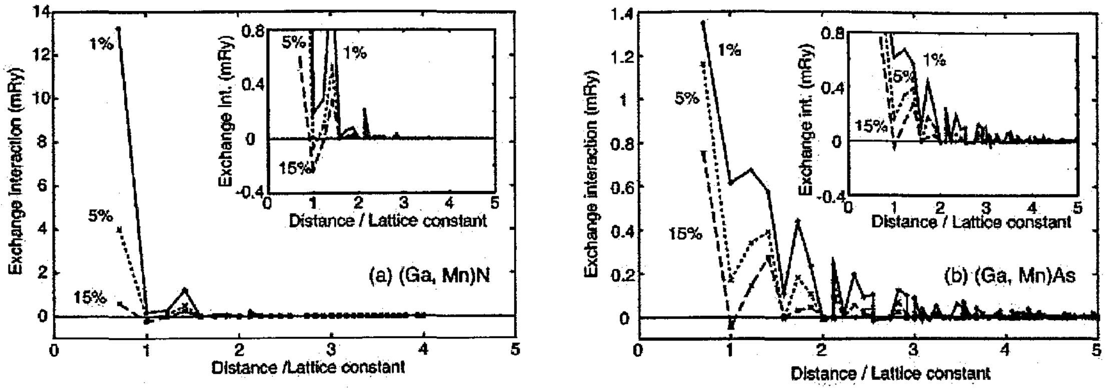


Fig. 1.7 (a) (Ga, Mn)N と(b) (Ga, Mn)As 中の Mn 間の交換相互作用の距離依存性.[12)]

初期の第一原理計算による DMS のキュリー温度T_Cの見積もりは平均場近似(MFA)

$$k_B T_C = (2/3)c\sum_i J_{0i} = (2/3)\Delta E / c \tag{1.1}$$

によって計算されており(ここでcは磁性元素の濃度、ΔEは磁気モーメントが一方向に揃った強磁性状態とばらばらな方向を向いたスピングラス的な状態の全エネルギー差)、この近似法は磁性元素を濃度の重みを持って格子点にならして分布させていることから、長距離相互作用をもつ GaMnAs などへの適用は妥当であるが、短距離相互作用の窒化物半導体をベースとした DMS に適用するとキュリー温度の過大評価をしてしまうこととなる。このようなことから、近年は前述の交換相互作用の距離を考慮に入れたパーコレーション効果をモンテカルロ法に取り入れたキュリー温度の見積もりが行われている。Fig. 1.8 は、平均場近似(MFA)、乱雑位相近似(RPA)、モンテカルロシュミレーション(MCS)によって見積られた GaMnN および GaMnAs のキュリー温度の Mn 濃度依存性を示している[12)]。特に GaMnN において、MCS によって計算されたキュリー温度が MFA や RPA によって計算された値よりも小さい値となっていることがわかる。

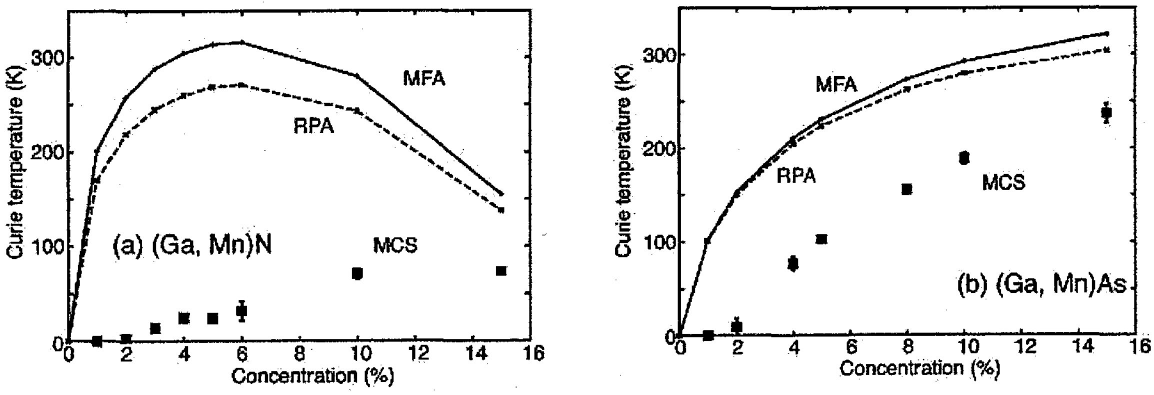


Fig. 1.8 (a) (Ga, Mn)N と(b) (Ga, Mn)As の平均場近似(MFA), 乱雑位相近似(RPA)とモンテカルロシュミレーション(MCS)によるキュリー温度の計算値.[12)]

一方で、GaMnN や GaCrN などのキュリー温度は磁性元素の濃度が数%程度の比較的低濃度の試料においても強磁性を示すという実験結果が多く報告されている。これに対し、Sato らは、窒化物半導体系において磁性元素のミキシングエネルギーが高く、磁性元素のスピノーダル分解が起こりやすいために dairiseki 相や konbu 相を形成し(磁性元素が高濃度の部分と低濃度の部分に分離した相)、これらの中での交換相互作用によって前者は超常磁性状態、後者は強磁性となることを予測している。このような状態は、試料中の磁性元素濃度が低濃度であっても強磁性的振る舞いを持つことに対して説明できる [13]。

窒化物半導体系材料はその結晶成長の難しさから、一般的に多くの点欠陥をもつことが知られている。また、作製時に酸素が自動的にドープされることもあり、これらが窒化物系 DMS の強磁性状態に与える影響を第一原理計算によって検討した例もある。Nakano ら [14]は Fig. 1.9 に示す通り GaCrN 内に酸素が存在すると、交換相互作用が弱化することを示している。また同グループからは、窒素空孔の存在が同様な弱化を起こすことも報告されている。

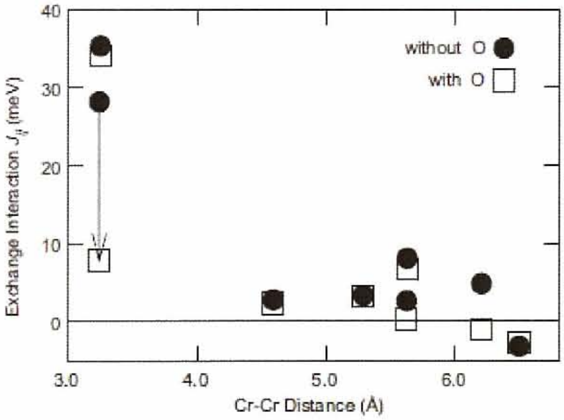


Fig. 1.9 第一原理計算による GaCrN における Cr 原子間の交換相互作用の距離依存性. 酸素が存在する場合と酸素が存在しない場合についてそれぞれ計算されている. なお、J が正の時に強磁性的カップリングを示す.[14]

(2) GaCrN の実験的研究の動向

III 族窒化物希薄磁性半導体の実験的研究は、特に GaN をベースとした GaMnN や GaCrN を中心に進められてきている。ここでは、この系で最も強磁性状態が安定であり(Fig. 1.5)、本研究の対象の一つである GaCrN の現在に至る実験的研究の背景を述べる。

GaCrN の研究は、2002 年に Hashimoto ら [15]が MBE 法によって作製し、これが Fig. 1.10 に示すような室温以上で強磁性となることを実験的に示したのを期に、現在に至るまでその物性と磁性の起源を追究する研究や、スピントロニクスデバイスへの応用を目的とした研究がいくつもの研究グループで進められてきている。また、Hashimoto らの報告とほぼ同時期に Park ら [16]も Na フラックス法で Cr ドープ GaN を作製し、キュリー温度(T_C)が 280 K の強磁性を示したことを報告している。このほ

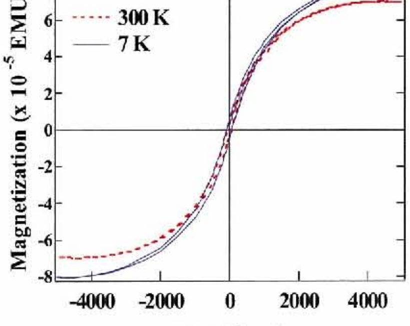


Fig. 1.10 GaCrN の磁化の磁場依存性.[15]

か、Cr イオンの GaN へのイオン注入[17, 18]や Cr 原子の GaN への熱拡散を用いた方法[19]でも GaCrN が作製され、それぞれ室温近傍で強磁性を示すことを確証している。

一方、GaCrN の強磁性が、析出した磁性元素の二次相からではなく、DMS としての GaCrN を起源とするものであることを Hashimoto ら[20]や J.J. Kim ら[21]が X 線吸収微細構造(X-ray absorption fine structure)の測定によって、Singh ら[22]がラザフォード後方散乱(Rutherford backscattering spectroscopy)測定によってそれぞれ示している。

GaCrN の強磁性の起源が前述のような Sato らの提唱する二重交換相互作用のモデルで説明できるとするならば、実験によって GaN のバンドギャップ中の Cr の d レベル(磁性不純物準位)の位置を確認し、その中の d 電子が試料中でホッピング伝導していることを観測することが重要であると考えられる。これに対しては、J.J. Kim ら[23]が X 線光電子分光によって Fig. 1.11 および Fig. 1.12 に示すようなバンドギャップ中の d レベル(t_2 レベル)を、Wu ら[24]が GaCrN 膜内において深い欠陥準位間でのフォノンを介した可変領域ホッピング伝導(Variable range hopping conduction)をそれぞれ観測している。Fig. 1.13 は、同研究グループで Cr 原子が GaCrN の Ga サイトに置換したとしている試料(成長温度を 775℃として作製した試料)において、抵抗率 ρ の温度 T 依存性が、

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_{Mott}}{T}\right)^{1/4} \tag{1.2}$$

なる可変領域ホッピング伝導の式に従うことを示している。ここで、T_{Mott} は Mott 温度である。

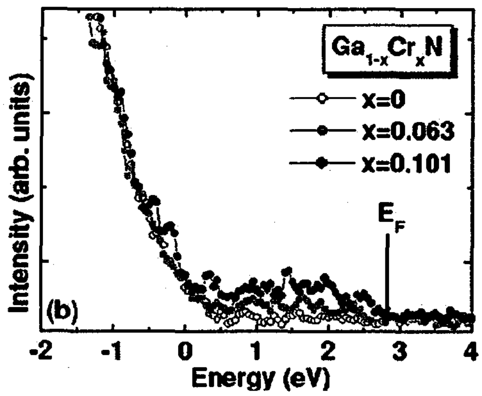


Fig. 1.11 $Ga_{1-x}Cr_xN$ の X 線光電子分光によって得られた価電子帯近傍のエネルギー分布(状態密度)曲線.Cr のドープによりバンドギャップ中に d レベルが現れている.[23]

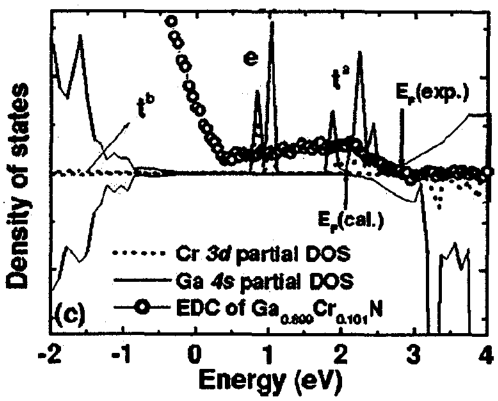


Fig. 1.12 計算によって得られた GaCrN の状態密度と光電子分光によって得られたエネルギ分布曲線の比較.[23]

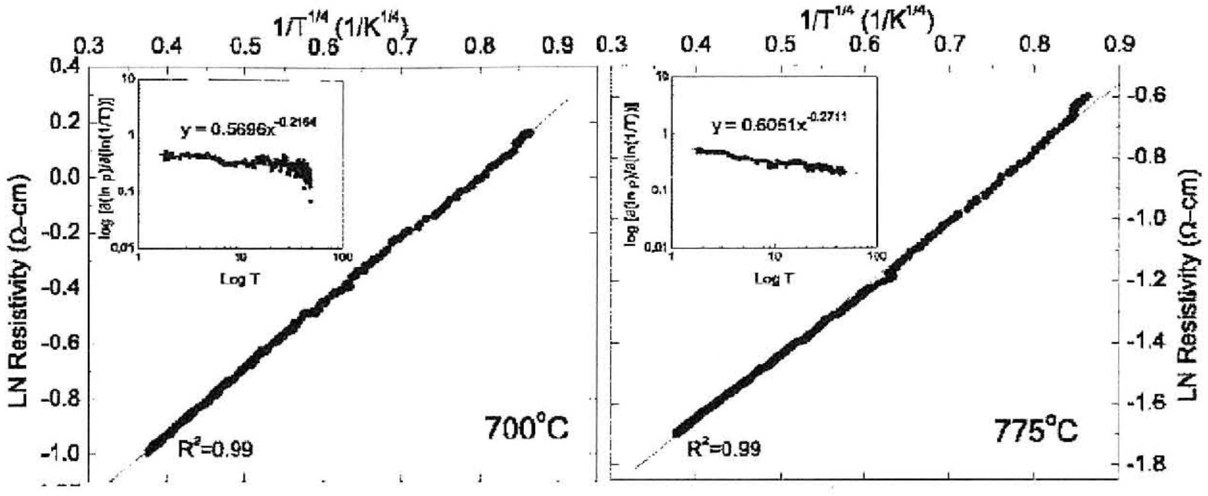


Fig. 1.13 各温度で成長した GaCrN の試料の抵抗率の温度依存性.[24)]

一方、スピントロニクスデバイスへの応用を目的とした研究の報告として、M.S. Kim らが Fig. 1.14 に示すような GaCrN/AlN/GaCrN なる三層構造のトンネル磁気抵抗素子(TMR 素子)を作製し、Fig. 1.15 に示すような TMR 効果を観測している [25)]。これは保磁力の異なる GaCrN の Top 層と Bottom 層のスピンの偏極状態を外部磁場で制御して上下の層間で平行か反平行の状態とし、スピン偏極したキャリアのトンネル効果によって平行の場合の方が反平行の場合に比べて抵抗値が低下することを観測したものである。すなわち、GaCrN における保持力の制御とトンネル効果を伴った磁気輸送の可能性を実験的に示した結果であり、スピントロニクスデバイスへの応用への足掛かりとなる重要な意味を持つ実験結果であるといえる。

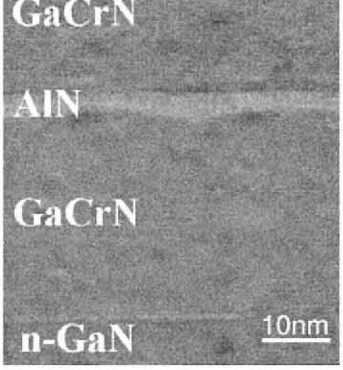


Fig. 1.14 三層構造 GaCrN/AlN/GaCrN の TEM 像.[25)]

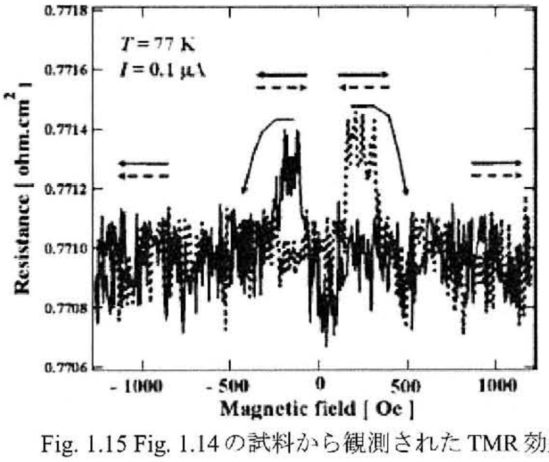


Fig. 1.15 Fig. 1.14 の試料から観測された TMR 効果.[25)]

(3) InCrN の実験的研究の動向

InN をベースとした DMS の研究の報告は、GaAs や InAs, GaN などをベースとしたものと比較すれば十例程度と少なく、主に 3 つの研究機関で研究が進められてきた。これらの研究機関で作製された InCrN, InMnN の結晶成長条件と得られた磁化特性の結果を Table 1.1 に示す。

Table 1.1 主な InN ベース希薄磁性半導体の研究報告例

	Group	Materials	Growth method	Substrate	Substrate Temperature	Magnetic Properties	Reference
①	Tohoku Univ.	InMnN	RF-MBE	Al_2O_3 (0001)	200 -300℃	SG or PM	26, 27
		InCrN			200℃	FM (at 300 K)	
②	Canterbury Univ.	InCrN	RF-MBE	Al_2O_3 (0001)	450℃	FM (at 300 K)	28, 29
③	IBM Stanford Univ.	InMnN	RF-MBE	MOCVD grown h-GaN (0001)	350℃		30, 31, 32
		InCrN				FM (at 300 K)	

* SG: spin grass, PM: paramagnetic, FM: ferromagnetic

この系の研究報告で最も早い時期のものは、2004 年に①の東北大学のグループの Chen ら[26, 27]の提出した論文である。同論文において、RF-MBE 法で作製した 4 %の Mn を固溶させた InMnN が低温でスピングラス状態(3 K 以上で常磁性)を示し、2 %の Cr を固溶させた InCrN が 350 K 以上のキュリー温度を持つ Fig. 1.16 のような強磁性となることが報告されている。

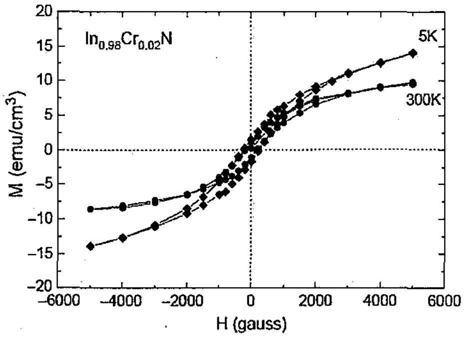


Fig. 1.16 文献 27 の InCrN の磁化特性.[27]

一方、②の New Zealand の Canterbury 大学のグループでも、RF-MBE 法で InCrN を作製してこれが室温で強磁性を示し、Fig. 1.17 に示すような n 型キャリアの増加とともに強磁性状態が増大することを報告している。同グループの Anderson らは n 型キャリアを介したキャリア誘起磁性の可能性を言及しており、GaCrN の強磁性の起源とされる二重交換相互作用とは異なる点で興味深い[28,29]。

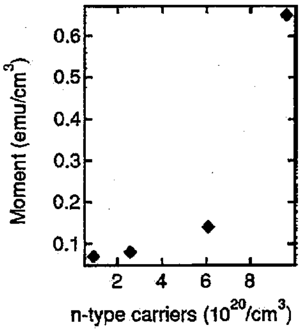


Fig. 1.17 文献 28 によるキャリア濃度と飽和磁化の大きさの関係.[28]

③の IBM のグループでも、InN に対しては Mn よりも Cr の方が固溶しやすいことを示して、InCrN の試料が室温で強磁性を示すことを報告している[30-32]。

(4) その他の III 族窒化物希薄磁性半導体の実験的研究の動向

III 族窒化物希薄磁性半導体で最も実験による研究報告例の多いものは GaMnN であり、2001

年に強磁性を示すこと[33]が報告されて以来、Mg や Be の同時ドープ[34, 35]や p 型の GaMnN のナノワイヤを作製し、これが強磁性を示すこと[36]を確認した報告など、スピントロニクスデバイスへの応用に向けた研究が盛んに行われている。

また、GaN をベースとした希薄磁性半導体の系において磁性元素のデルタドープ法を試みた報告は未だそれほど多くはないが、Mn のデルタドープ層を有した GaN の層と GaMnN の層を接合した構造の試料(Fig. 1.18)で、GaMnN の層のみの試料より強磁性状態が増大した(Fig. 1.19)という報告[37]は興味深い。同報告によればこの原因を、Fig. 1.18 において Mn のデルタドープによってホールが生成され、これが GaMnN の層へ輸送されて GaMnN の層のホール濃度が増加し、強磁性状態が増大したと説明している。なお、Cr をデルタドープした GaN の研究については、これまで報告がなされていない。

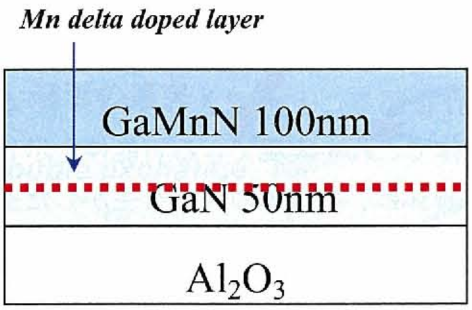


Fig. 1.18 GaN バッファー層に Mn のデルタドープ層を有した GaMnN の試料の構造.[37]

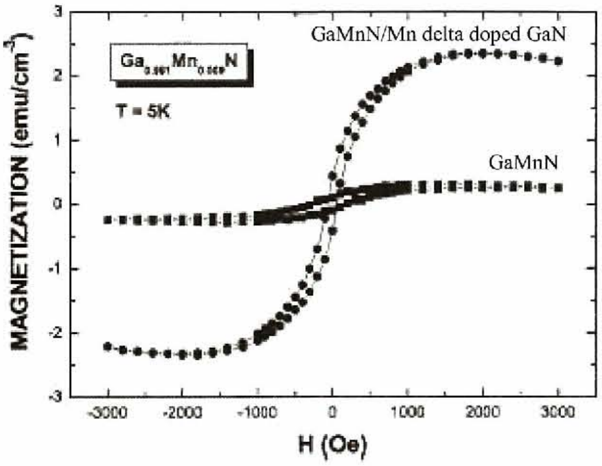


Fig. 1.19 GaMnN および GaN バッファー層にデルタドープ層を有した GaMnN の試料に対する磁化特性.[37]

これまでに挙げてきた GaN や InN をベースとした DMS は安定相である六方晶のものである。これに対し、準安定相である c-GaN をベースとした DMS の研究についても、Mn をドープした系でいくつか実験的研究の報告例がある。Novicov ら[38]は GaAs(001)基板上にプラズマ支援(plasma assisted: PA)MBE 法で p 型の c-GaMnN を作製して、これが 400K 以上でも強磁性成分が残存することを示した。このほか、Chitta ら[39]は p 型の c-GaN に Mn をイオン注入し、アニール処理した試料から、室温以上で強磁性となることを報告している。なお、Cr をドープした c-GaN(c-GaCrN)の研究については、これまで報告がなされていない。

以上では III 族窒化物半導体に遷移金属をドープする系について述べてきたが、希土類金属をドープした系についての実験的研究も近年進展しつつある。主に、GaGdN について研究されており、 Teraguchi ら[40]が 2002 年に MBE 法で作製して室温で強磁性となることを示して以来、Gd 一原子あたりの磁気モーメントが 4000 μ_B となったという報告[41]や GaN/GaGdN なる多重(multi layer)構造で単膜の GaGdN よりも強磁性状態が増大することを示した報告[42]などがなされている。

1.1.5 III 族窒化物希薄磁性半導体の位置づけ

III 族窒化物希薄磁性半導体は III 族窒化物半導体の分野からすると、新機能窒化物半導体デバイスとしての応用が期待される位置にある分野であるといえる。すなわち、1.1.3 で述べたような窒化物半導体の優れた光学的・電気的特性に、磁化特性というさらなる新しい機能が加わることで現れる DMS 特有の現象(磁気光学効果や磁気輸送など)を応用し、可視・紫外・赤外で発光する円偏光レーザなどの光学素子やスピン FET などの電子デバイス等の開発が期待されている。

また、半導体スピントロニクスの分野からしても、1.1.4 で述べたように、広く研究されている GaMnAs 等ではキュリー温度が低く実用性に乏しいという問題点があるのに対し、窒化物半導体をベースとした場合には室温以上で強磁性を示すという実験的報告も多いことから、室温強磁性半導体として期待されるスピントロニクス材料であるといえる。次世代メモリとして注目を集める MRAM(Magnetic Random access memory)に用いられる TMR 素子の強磁性は、Fe などの金属系材料で構成されることが多いが、半導体でこれが実現できると、LSI などに代表される従来の半導体エレクトロニクスとの融合を図ることができる。1.1.4 で述べた GaCrN による TMR 素子は、III 族窒化物強磁性半導体でこれを実現できる可能性を示した一例であるといえる。すなわち III 族窒化物希薄磁性半導体は、半導体の利点を生かした室温で動作するスピントロニクスデバイスの創製を期待される分野でもあるといえる。

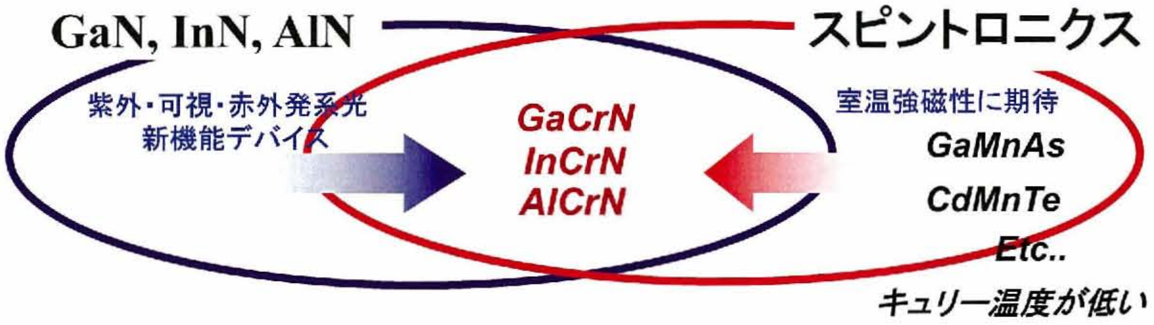


Fig. 1.20 III 族窒化物希薄磁性半導体の位置づけ.

1.2 本論文の研究対象と目的

本論文では Cr 原子を磁性元素としてドープした III 族窒化物希薄磁性半導体である、GaCrN、InCrN、AlCrN を研究対象としている。1.1 で述べた研究背景を基に、1.1.5 で述べたような III 族窒化物希薄磁性半導体のスピントロニクスデバイスへの応用のために必要とされる課題を 1.2.1 に提議し、その課題への本論文でのアプローチ法と研究目的を 1.2.2 で述べる。

1.2.1 III 族窒化物希薄磁性半導体の研究における課題

本研究の目標は III 族窒化物希薄磁性半導体を実用的な新規スピントロニクスへの応用可能な材料とすることである。このために必要な要素技術、要求される課題を Fig. 1.21 に図式

化した。同図において、二次相のない混晶半導体結晶を創製し、これが室温強磁性を示し、伝導型・伝導度の制御も可能であることが DMS としての必要条件であるといえる。また、III 族窒化物半導体結晶は、結晶成長条件によって物性を大きく異にすることから、結晶成長条件との関係も検討する必要がある。これを基に、強磁性の起源を追究し、異常ホール効果や磁気光学効果などの DMS 特有の現象を観測し、また強磁性状態や発光などを制御することがでれば、これらを応用して新しいスピントロニクスデバイスの作製に十分な新機能性材料とすることができるといえる。1.1.4 で述べた GaCrN の現時点での研究背景をみると、二次相のない混晶半導体結晶を創製し、これが室温強磁性を示すことを確認して、さらに強磁性の起源に迫る研究も精力的になされてきたという状況にあるといえる。DMS 特有の現象の報告例としてはM.S. Kim らが異常磁気抵抗効果やトンネル磁気抵抗を観測したことが挙げられる[25)]。

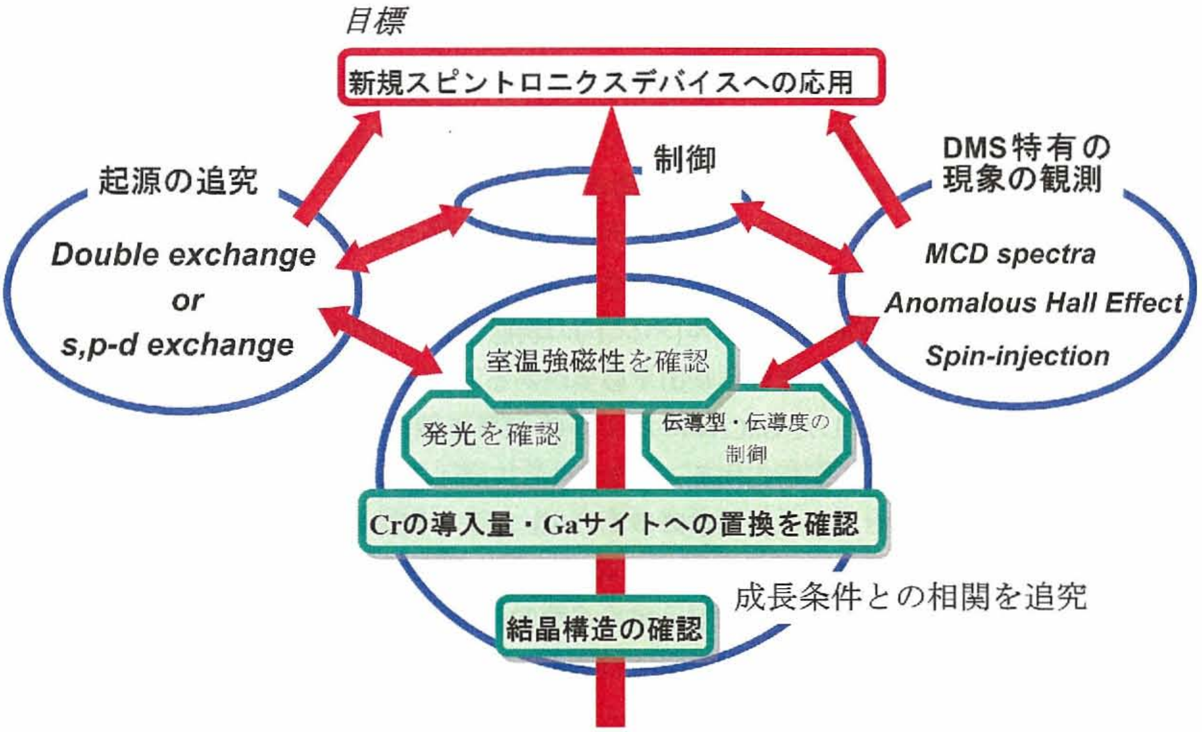


Fig. 1.21 半導体スピントロニクスデバイスの作製に必要な要素と課題.

このような背景の中で、GaCrN を含めたワイドギャップ半導体ベース希薄磁性半導体に求められていることは、強磁性状態の改善と制御であるといえる。スピントロニクスデバイスへの応用のために必要な磁化特性は、Fig. 1.22 に示すような残留磁化が大きく、立ち上がりの急峻なヒステリシスであるといえる。これに対し、ワイドギャップ半導体ベース希薄磁性半導体の殆どで示されてきた磁化特性は、Fig. 1.10 に示したような保磁力・残留磁化が小さく立ち上がりのなだらかな S 型のヒステ

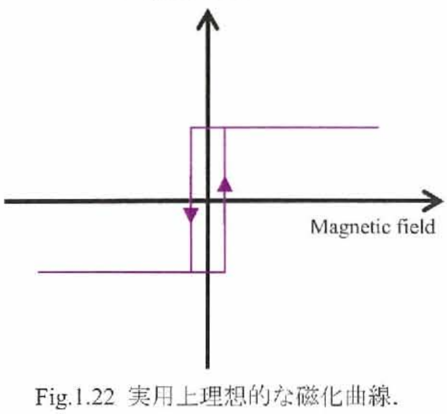


Fig.1.22 実用上理想的な磁化曲線.

リシスとなっている。すなわち、その原因を追究し、Fig. 1.22 のような磁化特性に改善し、制御することが、現在求められる当該分野での重要な課題であるといえる。この課題に対するアプローチについては 1.2.2 で論ずる。

また、バンドギャップなどの物性値が GaN と異なる AlN や InN をベースとした AlCrN や InCrN については、未だ実験による研究の報告例は少なく、室温で強磁性を示すという報告はあるものの結晶成長の詳細や混晶としての機能の確認といった要素技術に対しても、より詳細な追究が求められている。さらに、全くの未踏分野である InGaN をベースとした (In,Ga,Cr)N や立方晶 GaN をベースとした立方晶 GaCrN などの Fig. 1.21 の要素技術の確立とその DMS としての可能性の模索をすることも重要な課題であると考える。

1.2.2 課題に対するアプローチと研究目的

1.1.4 で述べた Sato らの提唱する二重交換相互作用から、III 族窒化物希薄磁性半導体の強磁性状態が成り立つ必要条件と、強磁性状態の改善と制御の手法は次の点にあると考える。

① Cr 原子の III 族窒化物半導体への固溶度の改善と置換量の制御

GaCrN における交換相互作用は短距離相互作用であるため、Cr 原子を相応な量でドープしなければ相互作用のパーコレーションは分離され、キュリー温度の低下や強磁性状態の不安定化の原因となる。また、Cr の *d* レベル(バンド)の状態密度を増加させ、*d* レベル(バンド)内における電子の部分的な占有状態を作り出す必要がある。

Hashimoto らは、MBE 成長した GaCrN における Cr 原子の固溶度が 3 %程度となっており、それ以上ドープすると二次相が析出することを示している。相互作用のパーコレーションをより試料内で広域にとるためには、さらに多くの Cr 原子を固溶させる必要がある。この Cr 原子の III 族窒化物半導体への固溶度の改善には、1.1.2 で述べたような Mn の GaAs への高固溶度化のために行われた低温成長や δ ドーピングなどの手法が有効ではないかと考える。

② Cr の *d* 準位とフェルミレベルの位置関係の特定と制御

Fig. 1.6 でもみられるように、フェルミレベルが Cr の *d* レベル(バンド)内に存在し、同レベル内に *d* 電子が部分的に占められている場合にのみ二重交換相互作用が成り立つ。フェルミレベルの位置は Si や Mg によって制御することができ、これにより強磁性状態の制御が可能であることが考えられる。GaMnN では Mg をドープした場合に強磁性状態が増大することが報告されているが、GaCrN に対しての実験による報告は現時点ではない。

③ Cr の *d* 準位とバンドギャップの位置関係の特定と制御

1.1.4 で述べた通り、GaMnN と GaMnAs の強磁性発現のメカニズムが異なることは、Cr の *d* レベルの t_2 軌道(準位)と伝導帯・価電子帯との相対的な位置関係にあることが考えらえる。すなわち Fig. 1.6 に示した通り、GaMnN の場合には *d* 準位はバンドギャップ中に局在し、この局在した準位間でのホッピング伝導によって強磁性が発現するが、GaMnAs の場合には *d* 準位が価電子帯の頂上付近に存在するために価電子帯が交換分裂を起こし、*p-d* 交換相互作用によって遍歴するホールもスピン偏極することとなる。

III 族窒化物半導体の特徴として、AlGaN および InGaN 混晶系における AlN, GaN, InN モル

分率比の制御によってバンドギャップをInNの0.7 eVからAlNの6.2 eVまで連続的に変調することが可能である。ここから、III族窒化物希薄磁性半導体の場合であれば、これによってバンド(価電子帯と伝導帯)と磁性不純物の d 準位との位置関係を制御することができると考えられる。すなわち、この位置関係の変調により、強磁性のメカニズムを制御することができると考えられる。

④ 相分離状態の観測と制御

希薄磁性半導体では、結晶成長中に母体半導体と磁性元素との間で相分離が起こりやすい傾向にあることが知られている。GaMnNやGaCrNでは、磁性不純物間の有効原子対相互作用が引力的であることが第一原理計算で示されており、この引力によってMn原子やCr原子が凝集し、濃度の濃い領域が形成されて、この領域内での短距離相互作用のパーコレーションの形成が強磁性もしくは超常磁性の原因であると結論づける報告もある[13)]。この組成ゆらぎや相分離状態は、成長温度や原料供給比などの結晶成長条件によって制御可能であると考える。また、MBE法において従来の方法(各原料を同時にドーピングする手法)と異なる方法での結晶成長によってもその状態を変えることができるものと考えられる。

⑤ 結晶構造・結晶性・欠陥と磁性との関係の検討

1.1.3で述べた通り、III族窒化物半導体は六方晶と立方晶のいずれの構造も取り得るが、III族窒化物希薄磁性半導体の実験的研究のほとんどは前者の構造の結晶を対象としている。これに対し、第一原理計算は立方晶を対象としたものが多い。結晶構造が異なると光学特性や電気的特性などの物性値も異なり、これがIII族窒化物希薄磁性半導体の磁化特性とどのような関係にあるかを検討することは重要であると考える。

また1.1.4で述べたような、点欠陥が強磁性状態に大きな影響を及ぼすというNakanoら[14)]の報告にもあるように、結晶性や欠陥とIII族窒化物希薄磁性半導体の磁化特性との関係を詳細に検討し、制御することは強磁性状態の制御にも繋がるものと考える。1.1.3で述べたとおり、III族窒化物半導体はその結晶成長の難しさから、結晶性や欠陥の導入量が結晶成長条件に大きく依存することが知られており、これを制御することが当該分野のFig. 1.21に掲げた課題を解決する重要な要素であると考える。

本研究では上記①～⑤のうち、主に①, ③, ④, ⑤のコンセプトのもと、新しいIII族窒化物希薄磁性半導体を創製し、その要素技術(Fig. 1.21)を確立してその物性を追究することを目的としている。

1.3 本論文の構成と概要

本論文では、まず第2章で実験原理と方法を述べてこれを次章以降の前提とする。

III族窒化物半導体は安定相の六方晶と準安定相の立方晶を取り得る。このうち、第3章では六方晶のIII族窒化物希薄磁性半導体に関する結晶成長と物性に関して論ずる。Crをドープした六方晶のGaN, InN, AlNの系(GaCrN, InCrN, AlCrN)では主にGaCrNに関する研究が盛んに進められてきているのに対し、InCrNやAlCrNに関する研究報告例は未だ少ない。そのため、InCrNやAlCrNの創製のための結晶成長を中心とした要素技術に関して議論し、その

うえで GaCrN, InCrN, AlCrN の結晶成長や物性を相互に比較検討する。また、InGaN や AlGaN をベースとしてこれに Cr をドープした四元混晶系の報告は皆無である。バンドギャップエンジニアリングを可能とするこれらの系として(In,Ga,Cr)N を創製し、1.2.2 の③のバンドギャップと *d* 準位の位置関係の制御への試みに関して議論する。

1.2.2 の⑤のコンセプトのもと、第 4 章では立方晶の III 族窒化物希薄磁性半導体に関する結晶成長と物性に関して論ずる。最初に、本研究を進めるうえで明らかとなった、六方晶での結晶成長を期待する Al_2O_3(0001)基板上に作製した GaCrN に立方晶が混入する可能性を 4.1 にて述べる。次に立方晶 GaN を作製して、これに Cr をドープする立方晶 GaCrN の創製に関する議論を行う。六方晶よりも対称性が良く、デバイスへの応用に向いているとされるにも関わらず、立方晶系での Cr をドープした III 族窒化物希薄磁性半導体の研究報告例は無く、そのため立方晶 GaCrN(c-GaCrN)の創製のための Fig. 1.21 の要素技術の根本部分である、Cr のドーピング特性や立方晶系での結晶成長、Cr 原子が Ga 原子を置換した混晶としての立方晶 GaCrN の作製に関して論ずる。そのうえで、1.2.2 の①の Cr 原子の固溶度の改善と、④および⑤の結晶性や相分離の状態の成長条件依存性に関する検討を行い、これらと磁化特性との関係について論ずる。

第 5 章では、現在のエレクトロニクスを支える Si テクノロジーと新機能材料である磁性半導体とを融合できるという観点から意義のある Si 基板上に多結晶 GaCrN を作製し、その結晶成長と物性に関して議論する。また、1.1.3 でも述べた通り、多結晶 GaN は単結晶のものと比べて点欠陥を低減しているという実験的研究の報告[9]もあることから、第 5 章は 1.2.2 の⑤のコンセプトである結晶性・点欠陥と磁化特性との関係を追究するという位置づけにもある。

第 6 章では、1.2.2 の①の Cr 原子のさらなる固溶度の改善を目的として、Cr 原子の GaN への δ ドープについてその結晶成長のメカニズムを中心に議論する。

1.2.2 の④で述べた短距離相互作用のパーコレーションの極限は 100 %の Cr 原子が Ga 原子を置換した状態であるといえる。第一原理計算では、自然界には存在しない第一近接が四面体配位(閃亜鉛鉱構造)の CrN を創製することができれば、これがハーフメタリックな強磁性体となるが予測されており、第 7 章では h-GaN の上に CrN をエピタキシャル成長し、これらの層の間のエピタキシャル関係を利用することで、四面体配位 CrN の作製を試みた結果を示す。

第 1 章　参考文献

1) 大野英男, 松倉文礼, 大野裕三, 応用物理 **70** (2001) 264-273.

2) Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, and D. D. Awschalom, Nature **402** (1999) 790.

3) T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, Science **287** (2000) 5455.

4) H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnár, A. Segmüller, L. L. Chang and L. Esaki, Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 1849.

5) D. Chiba, Y. Nishitani, F. Maatsukura and H. Ohno, Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 122503.

6) 田中雅明, 菅原聡, アーサンナズムル, 大矢忍, 中根了昌, 特定領域研究"半導体ナノスピントロニクス"研究成果報告書 (2005) 159.

7) 赤崎勇, 「Ⅲ-Ⅴ族窒化物半導体」, 培風館 (1999) 1, 167.

8) Y. Taniyasu , K. Suzuki , D.H. Lim , A.W. Jia , M. Shimotomai , Y. Kato , M. Kobayashi , A. Yoshikawa , K. Takahashi , Phys. Stat. Sol. (a) **180** (2000) 241.

9) H. Asahi, K. Iwata, H. Tampo, R. Kuroiwa, M. Hiroki, K. Asami, S. Nakamura and S. Gonda, J. Cryst. Growth. **201** (1999) 371.

10) T. Yamashita, S. Hasegawa, S. Nishida, M. Ishimaru, Y. Hirotsu and H. Asahi, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 082109.

11) K. Sato, H. Yoshida, Jpn. J. Appl . Phys. **40** (2001) L485.

12) K. Sato, W. Schweika and P. H. Dederichs, H. Yoshida, Phys. Rev. **B70** (2004) 201202(R).

13) K. Sato, H. Yoshida and P. H. Dederichs, Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) L948.

14) T. Nakano, M. Shirai, Y. Miura and K. Nagao, J. Magn. Magn. Mater. **310** (2007) 2155.

15) M. Hashimoto, Y. K. Zhou, M. Kanamura and H. Asahi, Solid State Comm. **122** (2002) 37.

16) S. E. Park, H. J. Lee, Y. C. Cho, S. Y. Jeong, C. R. Cho, S. Cho, Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 4187.

17) J. Wang, P. Chen, X. Guo, Z Li, W. Lu, J. Cryst. Growth **275** (2005) 393.

18) J.S. Lee, J. D. Lim, Z. G. Khim, Y. D. Park, S.J. Pearton, and S. N. G. Chu, J. Appl. Phys. **93** (2003) 4512.

19) X. M. Cai , A. B. Djurišić, M. H. Xie, H. Liu, X. X. Zhang, J. J. Zhu and H. Yang, Mat. Sci. Eng. **B117** (2005) 292.

20) M. Hashimoto, H. Tanaka, S. Emura, M. S. Kim, T. Honma, N. Umesaki, Y. K. Zhou, S. Hasegawa and H. Asahi, J. Cryst. Growth **273** (2004) 149.

21) J. J. Kim, H. Makino, M. Sakurai, D. C. Oh, T. Hanada, M. W. Cho, T. Yao, S. Emura and K. Kobayashi, J. Vac. Sci. Technol. **B23** (2005) 1308.

22) R. K. Singh, S. Y. Wu, H. X. Liu, L. Gu, D. J. Smith, N. Newman, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 012504.

23) J. J. Kim, H. Makino, K. Kobayashi, Y. Takata, T. Yamamoto, T. Hanada, M. W. Cho, E. Ikenaga, M. Yabashi, D. Miwa, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, S. Shin, and T. Yao, Phys. Rev. **B70**

(2004) 161315(R).
24) S. Y. Wu and N. Newman, Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 142105.
25) M. S. Kim, Y. K. Zhou, M. Funakoshi, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 232511.
26) P. P. Chen, H. Makino, J. J. Kim, T. Yao, J. Cryst. Growth **251** (2003) 331.
27) P. P. Chen, H. Makino, T. Yao, J. Cryst. Growth **269** (2004) 66.
28) P. A. Anderson, R. J. Kinsey, S. M. Durbin, A. Markwitz, V. J. Kennedy, A. Asadov, W. Gao, R. J. Reeves, J. Appl. Phys. **98** (2005) 043903.
29) R. J. Kinsey, P. A. Anderson, Z. Liu, S. Ringer and S. M. Durbin, Current Appl. Phys. **6** (2006) 579.
30) R. Rajaram and A. Ney, G. Solomona, J. S. Harris, R. F. C. Farrow and S. S. P. Parkin, Appl. Phys. Lett. **87** (2006) 172511.
31) R. Rajaram, A. Ney, R. F. C. Farrow, S. S. P. Parkin, G. S. Solomon, and J. S. Harris, J. Vac Sci. Technol **B24** (2006) 1644.
32) A. Ney, R. Rajaram, E. Arenholz, J. S. Harris Jr., M. Samant, R. F. C. Farrow, S. S. P. Parkin, Magn. Magn. Mater. **300** (2006) 7.
33) L. Reed, N. A. El-Masry, H. H. Stadelmaier, M. K. Ritums, M. J.Reed, C. A. Parker, J. C. Roberts, and S. M. Bedair, Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 3473.
34) K. H. Kim, K. J. Lee, D. J. Kim, H. J. Kim, Y. E. Ihm, C. G. Kim, S. H. Yoo and C. S. Kim, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 4755.
35) C. X. Gao, F. C. Yua, S. Y. Jeong, A. R. Choi, P. Parchinskiy, D. J. Kim, H. J. Kim, Y. E. Ihm, C. G. Kim, C. S. Kim, J. Magn. Magn. Mater. **304** (2006) e158.
36) H. J. Choi , H. K. Seong , J. Chang, K. I. Lee, Y. J. Park, J. J. Kim, S. K. Lee, R. He, T. Kuykendall and P. Yang, Adv. Mater. **17** (2005) 1351.
37) H. C. Jeon, T. W. Kang, T. W. Kim, J. Kang and K. J. Chang, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 092501.
38) S. V. Novicov et al. J. Vac. Sci. Technol. **B23** (2005) 1294.
39) V. A. Chitta, J. A. H. Coaquira, J. R. L. Fernandez, C. A. Duarte, J. R. Leite, D. Schikora, D. J. As, K. Lischka and E. Abramof, Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 3777.
40) N. Teraguchi, A. Suzuki, Y. Nanishi, Y. K. Zhou, M. Hashimoto and H. Asahi, Solid State Commun. **122** (2002) 651.
41) S. Dhar, O. Brandt, M. Ramsteiner, V. F. Sapega, and K. H. Ploog, Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 037205.
42) S. W. Choi, Y. K. Zhou, M. S. Kim, S. Kimura, S. Emura, S. Hasegawa, and H. Asahi, Phys. stat. sol. **203** (2006) 2774.

第 2 章　実験原理・方法

第 2 章では本研究で用いた試料の作製法とその評価・解析法について述べ、第 3 章以降の前提とする。

2.1 試料の作製法

本研究で作製した試料は分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy: MBE)法によって Al_2O_3、Si、MgO および GaN テンプレートのそれぞれの基板上に GaN 系薄膜を結晶成長させたものである。MBE 法は、超高真空中で構成させたい元素の分子線を数百度に加熱した基板に供給することによって目的の結晶をエピタキシャル成長させる方法であり、そのために液相成長やその他の気相成長に比べて作製する結晶の不純物の取り込みが極めて少ない点や、成長方向の混晶の組成分布や不純物ドーピングの分布を高精度で制御できる点、急峻な界面を有する超格子の作製などに大変有効な点、その場観察が可能な点で有利な手法である [1]。また、非平衡条件下での成長手法であるために、平衡状態では固溶が不可能な混晶系を作製する可能性をも有している。これは本研究の目的とも合致している。本節では、MBE 法の原理と構成(2.1.1)を述べた上で、結晶成長までの基板処理(2.1.2)と成長中の原料の供給法(2.1.3)、反射高エネルギー電子回折(Reflection electron diffraction: RHEED)による成長過程のその場観察法(2.1.4)などを簡潔に述べる。

2.1.1 MBE 装置の原理と構成

Fig.2.1 に本研究で用いた MBE 装置の概念図を示す。同装置は、試料の交換を行う交換室(Entrance chamber)と、準備加熱を行う搬送室(Transfer chamber)、成長を行う成長室(Growth chamber)の 3 つで構成されており、それぞれターボ分子ポンプ、イオンポンプ、液体窒素トラップ付き油拡散ポンプによって超高真空に保っており、これらの chamber 間はサンプルを搬送するとき以外はゲートバルブで遮断されている。超高真空に保たれた成長室内には基板ホルダーと固体材料を格納したクヌーセンセル(Knudsen cell; K-cell)があり、K-cell で熱せられた固体材料は分子線となってヒーターで熱せられた基板表面に到達する。この分子線の基板への供給量は K-cell の温度によって制御することができる。なお K-cell は、その周りから出るガスを抑えるために-20℃に冷却したエチレング

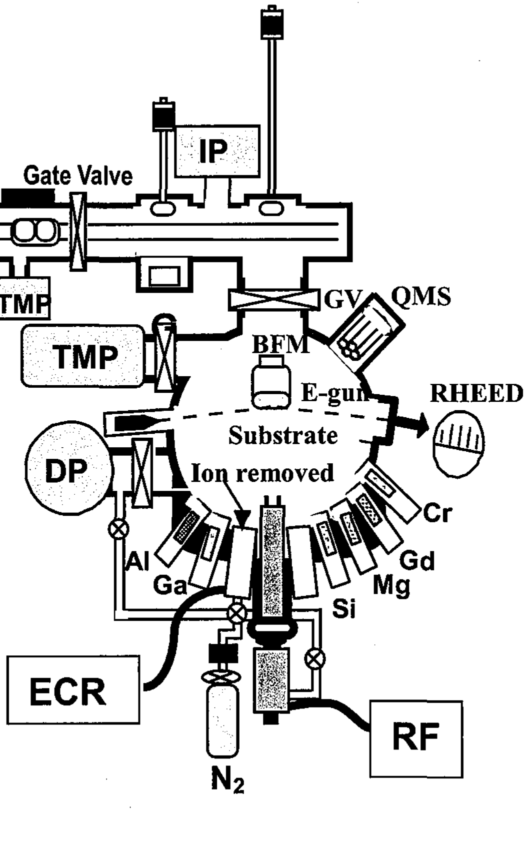


Fig. 2.1 MBE 装置.

リコールと水の混合液を恒温槽で循環させたシュラウドの中に収められている。本研究で成長させる窒化物半導体系材料の構成元素のうち、固体材料である Ga, In, Al, Cr などの固体材料は上述の K-cell から供給し、窒素は MBE 装置に取り付けた ECR(Electron cyclotron resonance)放電源もしくは RF(Radio frequency)放電源によってプラズマ励起した窒素ラジカルとして基板に供給した。MBE 装置には反射高エネルギー電子回折(RHEED)装置が装着されており、作製している結晶の表面状態をその場観察することができる。

2.1.2 基板の前処理

本研究では試料の作製に際しては、以下のような Al_2O_3、Si、MgO の各基板と GaN テンプレートを用い、これ対して化学的、熱的前処理を行った。作製した具体的な試料の構造については 3 章以降で詳述する。

(a) Al_2O_3 基板

本研究で用いた Al_2O_3 基板（信光社製）は、厚さが 0.42(±0.05) mm、面方位が(0001)面（オフ角 0° ±0.5° ）のウェハーであり、これを 1 cm 角に切り出し、以下の手順で有機洗浄、ケミカルエッチングを行った。

[1] 有機洗浄

1、アルキルベンゼンで温浴　5 分間
2、アセトンで温浴　5 分間
3、エタノールで温浴　5 分間
4、N_2 ブローによる乾燥

[2] ケミカルエッチング

1、160℃の H_2PO_3 : H_2SO_4=1:3 なる溶液に 20 分間浸したエッチング
2、純水による洗浄
3、エタノールによる置換と、N_2 ブローによる乾燥

(b) GaN テンプレート

本研究で用いた GaN テンプレートは、パウテック社が Al_2O_3(0001)基板上に 2 μm の GaN(0001)を MOCVD 法でエピタキシャル成長したものである。これに Al_2O_3 基板と同様の有機洗浄を行ったのち、HNO_3(50%) : H_2O_2(30%) = 3:1 なる溶液に室温で 10 分間浸すことでエッチングを行った。

(c) Si 基板

本研究で用いた Si 基板(日本シリコン社製)は、厚さが 320~380 μm、抵抗率が 1~2 Ωcm、面方位が(001)面のウェハーであり、これを 1 cm 角に切り出して Al_2O_3 基板と同様の有機洗浄

をした後、10%の HF 水溶液に 3 分間浸して自然酸化膜の除去を行った。

(d) MgO 基板

本研究で用いた MgO 基板(Danning Opto-electronics Technology 社製)は、厚さ 0.5mm、面方位が(001)面で、表面粗さが Ra>20Å、Rmax>50Åの結晶であり、これに対しては 5 分間アルキルベンゼンで超音波洗浄し、アセトン(5 分)、エタノール(5 分)で温浴することによって有機洗浄を行った。

これらの基板をモリブデンホルダーに In で貼り付け、MBE 装置の交換室内に導入した。さらに搬送室で 1 時間加熱によるアウトガスをした後、MBE 装置の成長室にて 700℃で 15 分間サーマルクリーニングを行った。

2.1.3 分子線の供給法

基板に対して前述のような化学的、熱的処理を施した後、MBE 法によって目的とする結晶を作製する。この際の原料の供給法は、Ga, Al, In, Cr などの主に III 族の固体材料と、N などの V 族の気体材料で異なる。本節では本研究でのこれらの供給法を述べる。

(a) 固体原料の供給法

III 族原料の Ga, In, Al, Cr およびドーピングの原料の Mg, Si は、超高真空中で脱ガスした K セル内の PBN(pylolytic born nitride)のルツボに格納し、ルツボの周囲のヒーターによって適当な温度に加熱してセル内の平衡蒸気圧程度の分子線を得る [1]。分子線のフラックス量は加熱温度に依存し、このフラックス量は成長室内の基板ホルダーの裏に装着している真空計（ビームフラックスモニター）によって測定した。なお、本研究で用いている Ga, Cr, Mg の各材料の純度はそれぞれ 7N, 5N, 4N である。

(b) 窒素の供給法

窒素分子の解離エネルギーは 9.5 eV と大きいため、単に窒素(N_2)ガスと Ga を基板表面に供給するだけでは GaN の成長は生じない [2]。そのため MBE 法での GaN の成長においては、窒素源としてアンモニア(NH_3)やジメチルヒドラジン(DMHy)などのガスを供給する手法と、窒素をラジオ周波数(Radio Frequency: RF)や電子サイクロトロン共鳴(Electron Cycrotoron Resonance: ECR)プラズマ放電源などのプラズマ励起源によって励起状態にして供給する手法がある。本研究では、RF および ECR を用いたプラズマ支援 MBE(Plasma-assisted MBE)法によって GaN 系材料の結晶を成長した。本研究で用いた RF プラズマ放電源は SVT 社製の RF Plasma Source Model 4.53(Fig. 2.2)であり、これは 13.56MHz の高周波 RF 電流をコイルに流して時間的に変動する電界と誘導磁界を発生させ、コイル内に導入された N_2 を放電・プラズマ化する誘導結合型のプラズマ発生法 [3]によってプラズマを生成している。なお、我々は発生した窒素プラズマのうち成長中の結晶にダメージを与える要因となるイオン化窒素を除去す

る目的で、PBN chamber の先端に装着した対向電極に 500V の電界を印加している。

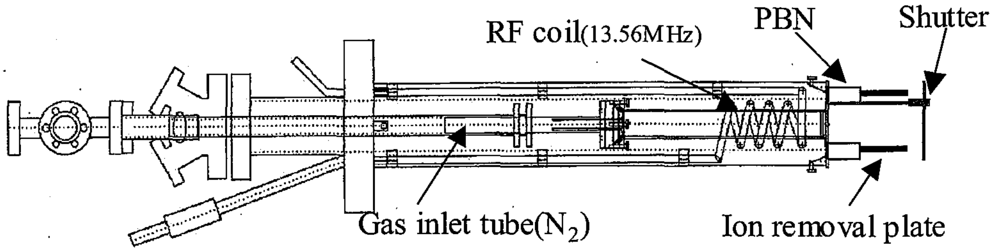


Fig. 2.2 RF プラズマ放電源.

また、ECR プラズマ放電源(エピクエスト社製)では、2.45 GHz のマイクロ波と 0.0875 T の磁場を印加することによって得られる電子サイクロトロン共鳴によって窒素プラズマを発生させている。なお、これによって発生するイオン化窒素は、磁束密度が 4500G の永久磁石で得られる磁界によってイオン除去を行っている。

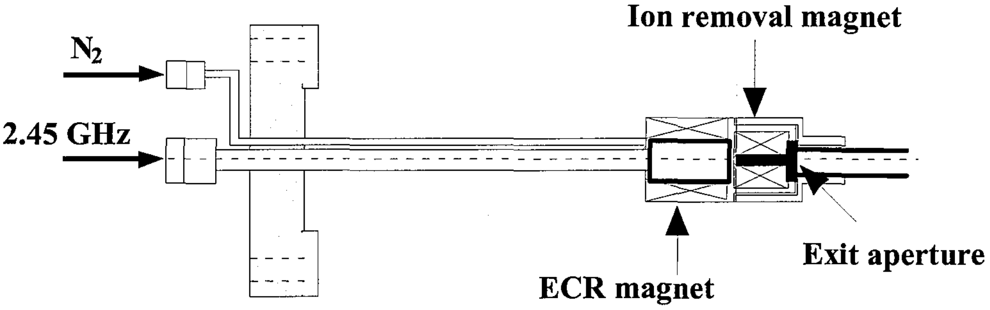


Fig. 2.3 ECR プラズマ放電源.

次に、これらの方法で生成する窒素プラズマの特徴を述べ、これが窒化物半導体の結晶成長にどのような影響を及ぼし、また寄与するかを論ずる。

本研究で用いた RF および ECR プラズマ放電源によって発生し、MBE 装置の成長室内に到達した窒素プラズマの発光スペクトルを Fig. 2.4 に示す。なお、各スペクトルのアサイメントに際しては Hughes らの結果[4)]を参照した。同図から RF および ECR のいずれのプラズマからも分子状窒素の 1st ポジティブシステムからの発光を、また RF プラズマからは 744.2, 746.1, 748.9 nm におけるシャープで支配的な原子状窒素の $3s^4P-3p^4S^0$ 間遷移と 820.8, 823.5 nm における原子状窒素の $3s^4P-3p^4P^0$ 間遷移の発光を観測した（参考文献[4)]には 7 重の発光線が観測されているが本研究では 2 重の発光線のみ観測した)。なお、ECR プラズマからはこれらの原子状窒素からの発光は明確には確認されなかった。GaN の結晶成長には一般的に原子状窒素が最も寄与している[5)]といわれており、これは Ga と結合して結晶にすぐに取り込まれる。また、分子状窒素励起状態 N_2*は、活性種のエネルギーと Ga と N の結合するときに放出される結合エネルギーの和が N_2 の解離エネルギー(9.5eV)よりも大きくなる条件下で GaN 結晶成

長が起こる[2)]。これらのことから、本研究での III 族窒化物系材料の結晶成長においては、RF プラズマを用いた場合は原子状窒素と III 族原料との反応が支配的であり、ECR プラズマを用いた場合は分子状窒素励起状態と III 族原料との反応が支配的であることが考えられる。

また、Fig. 2.4 の RF および ECR プラズマ放電源の電力依存性をみると、いずれの放電源を用いても本研究で用いた電力設定値の範囲では、電力値の増加に従って各種のプラズマ発光強度も増加していることがわかる。発光強度が増加するということは窒素プラズマの生成が増加していることを意味しており、これは結晶成長を行う際に、成長に寄与する窒素の供給量を放電源の電力値で制御することができることを示唆している。

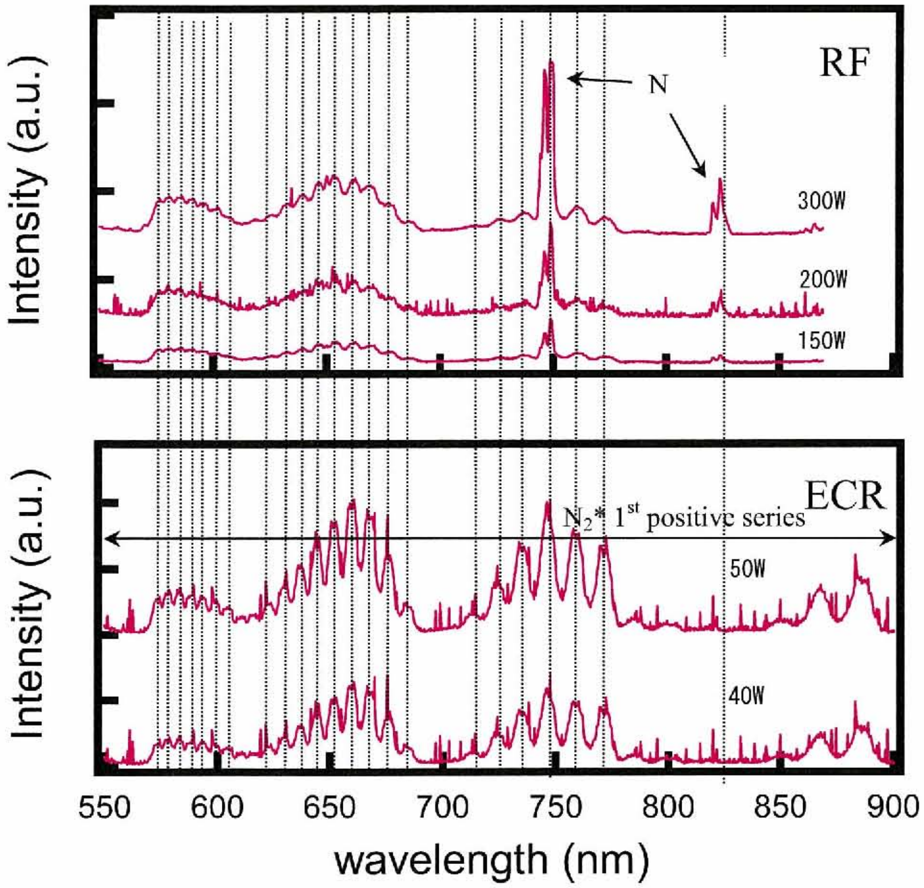
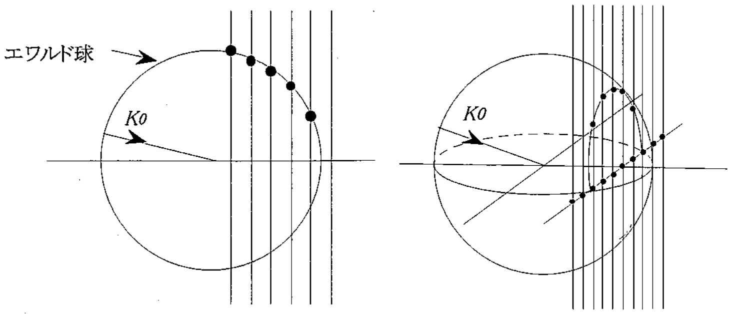


Fig. 2.4 本研究の RF および ECR によって生成されるプラズマの発光スペクトル.

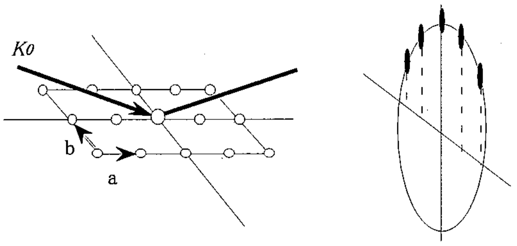
2.1.4 RHEED によるその場観察 [1)]

結晶成長中の成長の様子は、MBE 装置に装備されている RHEED によってその場(in situ)観察することができる。RHEED 法は 10~50kV(本研究では 25~30kV とした)で加速した電子ビームを 1~2° 以下の浅い角度で基板表面に入射させ、表面原子によって反射回折された電子ビームを蛍光スクリーンに投影して結晶の表面状態を調べる手法で、MBE では最も標準的なその場観察法である。結晶表面(2 次元格子)における波数 $\mathbf{k_0}$ の電子線の回折条件は、その 2 次

元格子の逆格子点と半径$|\mathbf{k}_0|$のエバルト球との交点によって与えられ、これがRHEEDパターンとして現れる。また成長表面の凹凸が大きく、アイランドが形成されている場合には、このアイランドによる透過回折のスポットパターンが現れる。



(a)　2次元逆格子ロッドとエバルト球.



(b)　2次元格子と回折パターン.

Fig. 2.5　二次元格子による回折パターン.

2.2 評価法とその原理

2.1 で作製した試料は、次のような方法で評価した。

2.2.1 膜厚の測定法

作製した半導体薄膜の膜厚は、これを一つのパラメータとして使用するホール測定や結晶成長の成長速度の見積もり、デバイス設計などにおいて必要不可欠な情報であり、より精密な値が求められる。この膜厚の測定法として本研究では、表面形状測定顕微鏡を用いた手法と分光光度計による反射および吸収特性を用いた手法の 2 通りで測定を行った。いずれも光学特性を利用した非破壊な測定方法であるが、前者が結晶成長を行った部分と行っていない部分の段差を利用した測定法であるのに対し、後者は薄膜における光の干渉を利用した測定法であり、測定の際には以下に示すそれぞれの長所と短所を考慮した。

(a) 表面形状測定顕微鏡による手法

Fig.2.6 に本研究で用いた表面形状測定顕微鏡の測定原理図を示す。同図の共焦点光学系において、測定対象の部分が焦点位置にあるときは試料によって反射された光も受光素子の位置で焦点を結び、全ての光が非常に小さな開口部を通って受光素子に入光する。また、焦点位置からずれた場合は、反射光も受光素子の位置で焦点を結ばず、入光できる光が限定される。すなわち、受光素子の受光量によって焦点位置にあるか否かを調べることができる。本研究で用いた Keyence 製 VF-7500 シリーズではステージの位置を試料の焦点位置に手動で調整し、この状態からステージを 10nm ピッチで上に移動させながら薄膜の成長した部分としていない部分それぞれの焦点位置を検出し、その差を膜厚とした。なお、最小測定分解能は 10nm である [6]。この試料における”薄膜の成長していない”部分は、薄膜の MBE 成長前に基板の一部にマスクを付けることによって実現しているが、これによって生ずる薄膜の段差は急峻であるとは限らず、対物レンズの観察測定範囲内では段差の一部でのみ測定している可能性があるため、そのような場合に実際の膜厚よりも小さく見積もるこ

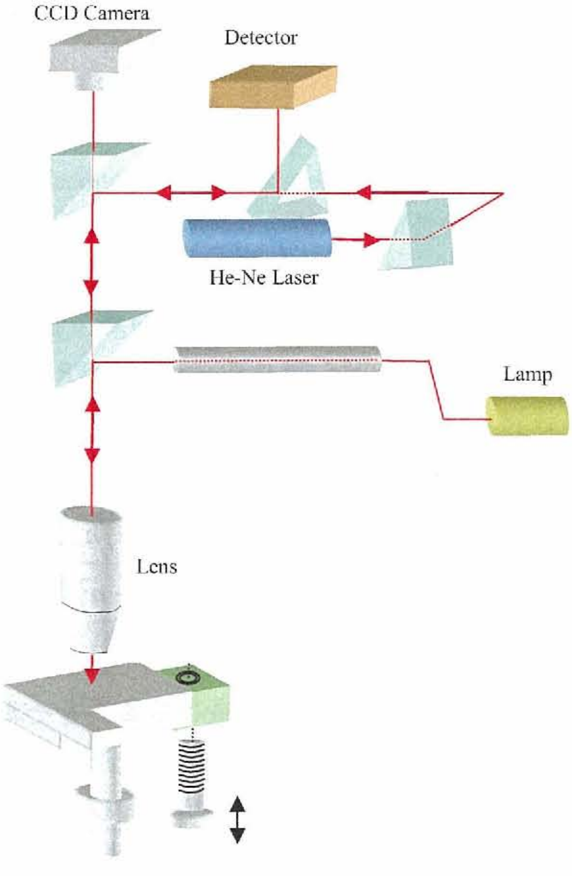


Fig.2.6 表面形状測定顕微鏡の概念図.

ととなる点が本測定法の問題点であると考えられる。

(b) 分光光度計を用いた手法

分光光度計を用いて作製した薄膜の光の透過・反射スペクトルを得ることによっても、膜厚を測定することができる。Fig. 2.7 のような透明基板上の単層膜モデルにおいて、入射光は薄膜の界面で一部を透過しながら反射を繰り返す。振幅透過率 T_0 および振幅反射率 R_0 はこれらの透過波、反射波の総和で与えられ、膜に吸収がなく入射光を膜面に垂直に入射した場合のエネルギー透過率 $T\ (= T_0 \cdot T_0^*)$ およびエネルギー反射率 $R\ (= R_0 \cdot R_0^*)$ は、

$$T = \frac{8n_0 n_f^2 n_s}{\left(n_0^2 + n_f^2\right)\left(n_f^2 + n_s^2\right) + 4n_0 n_f^2 n_s + \left(n_0^2 - n_f^2\right)\left(n_1^2 - n_s^2\right)\cos 2\delta} \qquad (2.1)$$

$$R = 1 - T \qquad (2.2)$$

$$\delta_1 = \frac{2\pi n_f d_f}{\lambda} \qquad (2.3)$$

となる [7]。ここで、n_0, n_f, n_s はそれぞれ空気、薄膜、基板の屈折率、d_f は薄膜の膜厚、λ は入射光の波長である。これらの式は透過・反射スペクトルが Fig. 2.8 のように波長に対して振動することを表しており、本研究の材料系(GaN/Al_2O_3 など)のように $n_0 < n_s < n_f$ が成り立つ場合であれば、透過率 T は $2\delta = 2m\pi$ のとき(m は整数)、すなわち

$$n_f d_f = \frac{2m\lambda}{4} \qquad (2.4)$$

のときは極大値

$$T_{\max} = \frac{4n_0 n_s}{\left(n_0 + n_s\right)^2} \qquad (2.5)$$

をとる。また、$2\delta = 2m\pi + \pi$ のとき、すなわち

$$n_f d_f = \frac{(2m+1)\lambda}{4} \qquad (2.6)$$

のときは極小値

$$T_{nin} = \frac{4n_0 n_f^2 n_s}{\left(n_0 n_s + n_f^2\right)^2} \qquad (2.7)$$

をとる。反射率 R はこれと逆位相で振動する。この透過率の振動において極大、極小をとる波長をそれぞれ λ_{m+1}, λ_m として式(2.4)と(2.6)の干渉次数 m を消去した式、

$$d_f = \frac{1}{4n_f} \cdot \frac{\lambda_{m+1} \cdot \lambda_m}{\lambda_{m+1} - \lambda_m} \qquad (2.8)$$

によって膜厚を得ることができる。ここで、薄膜の屈折率 n_f は極大値 $T_{\max}$ と極小値 $T_{\min}$ を

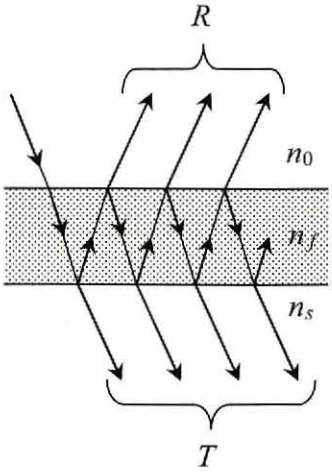


Fig. 2.7 単層膜モデル.

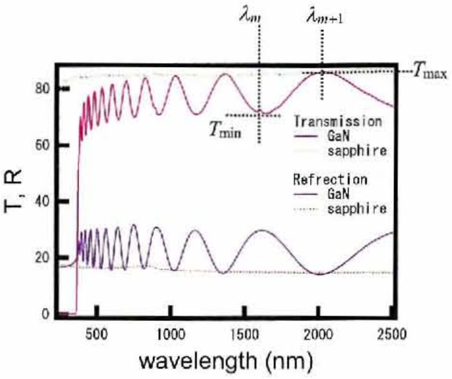


Fig.2.8 本研究で成長した Al_2O_3 基板上 GaN の反射、透過スペクトル.

用いて、

$$n_f = \frac{1}{2}\left\{(n_0 + n_s)\sqrt{\frac{T_{\max}}{T_{\min}}} + \sqrt{(n_0 + n_s)^2 \frac{T_{\max}}{T_{\min}} - 4n_0 n_s}\right\} \tag{2.9}$$

から計算することができる[8,9]。この透過スペクトルのみを用いて式(2.8),(2.9)から屈折率および膜厚を求める手法は、基板が透明であり、薄膜での吸収がなく、かつ試料の基板および空気との両界面が平坦で乱反射が無いことを前提としているため、本研究で作製したサンプルのうち透明である両面研磨のAl_2O_3基板およびMgO基板を用いて成長したものに対して適用することができる。また、得られた透過スペクトルの振動のうち薄膜による吸収のない長波長側の振動を利用することが重要である。本手法では表面形状測定顕微鏡を用いた方法のようにサンプルに結晶成長をしていない部分がある必要がなく、前述のような局所的な測定でない点が有利であるが、分光光度計の光源で干渉が起りえないほど薄い薄膜に対しては測定が不可能であるといえる。

本研究では日本分光社のV-570型の分光光度計を用いて2500 nmから200 nmまでの反射・透過スペクトルを測定した。なお、光源には、200~340 nm での測定で重水素ランプを、340nm~2500 nm での測定でハロゲンランプをそれぞれ用いた。これを平面回折格子(紫外可視域:1200 Lines/mm, 近赤外領域:300 Lines/mm)によって分光して試料に照射し、光電子倍増管およびPbS光電導セルによってその反射、吸収光を検出した[10]。

2.2.2 組成分析法

本研究において結晶薄膜内のCr原子の組成は、電子線マイクロアナライザー(Electron probe micro analyzer: EPMA) および二次イオン質量分析(Secondary ion mass spectrometry: SIMS)によって分析した。前者は超高真空を必要とせず定量精度に優れており、後者は定量性は他の分析法に比べれば劣るが、感度が良いためppm~ppb程度の微量の元素も分析することができる点で有利である。本研究ではGaNにドープした磁性元素Crの組成分析にはEPMAを、OやCなどの薄膜中に微量に含まれる不純物の分析にはSIMSをそれぞれ用いた。また、SIMSはその原理上試料の深さ方向の組成分布を得ることができるため、多層構造の組成の分析もこれによって行った。

なお本論文において、GaCrNおよびInCrNにおけるCr濃度xは、各層内のカチオン原子の総数に対するCr原子の割合を原子%(at. %)で表している。

(a) 電子線プローブマイクロアナライザーによる分析[11]

電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA)は、試料表面に電子線を照射して、試料と電子線との相互作用により発生する特性X線を検出することにより試料を構成している元素とその量を知る分析装置である。また、最小分析領域は1 μm^3程度である[11]。Fig. 2.9にEPMAの基本構成を示す。同図において、①～⑥はそれぞれ①電子銃、②電子レンズ、③ステージ、④光学顕微鏡、⑤信号検出器、⑥真空ポンプを示している。

EPMA の測定における電子線の試料への侵入深さや X 線の発生深さ、試料表面から放出される特性 X 線の強度などはサンプルに照射する電子線の加速電圧に大きく依存するため、この加速電圧の値は重要なパラメータとなる。まず、電子線の試料への侵入深さ R_S は、

$$R_S = \frac{1}{40} \cdot \frac{A}{\rho Z} \cdot V^{1.7} \tag{2.10}$$

で、入射電子によって励起された特性 X 線の発生深さ R_{Sx} は、

$$R_{Sx} = \frac{1}{40} \cdot \frac{A}{\rho Z} \cdot \left(V^{1.7} - V_E^{1.7}\right) \tag{2.11}$$

で与えられる [12] (ここで、A:平均原子量、ρ:平均密度、Z:平均原子番号、V:入射電子加速電圧、V_E:最小励起電圧)。これらの式(2.10)、(2.11)から、R_S 、R_{Sx} の値は加速電圧と試料の平均密度、平均原子番号、平均原子量に依存することがわかる。また、入射電子のエネルギー（加速電圧）が大きいほど試料内で発生する X 線発生量は増加するが、前述のとおり侵入深さも大きくなるために発生した X 線が試料表面から脱出するまでの過程で吸収されることとなり、そのために単調増加にはならず、X 線強度は加速電圧に対して極大値を持つ場合もある。以上の点に留意して、本研究では電子線の加速電圧を 10~15kV とした。

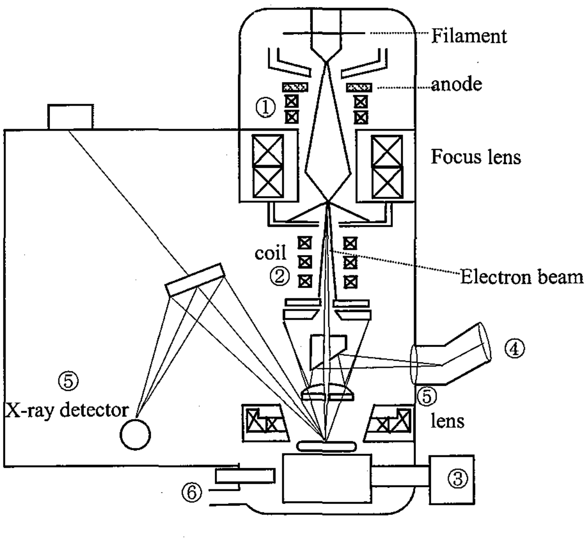


Fig. 2.9 EPMA の構成図.

試料中の Cr の濃度は、作製した GaCrN, InCrN の試料と、理学電機工業株式会社による蛍光 X 線(X-ray Florescence)分析で定量化された標準試料からの Cr の特性 X 線強度を比較することにより得た。

(b) 二次イオン質量分析装置による分析 [13]

二次イオン質量分析(SIMS)は数百 eV~20keV のエネルギーを有する細束イオンビームを試料表面に照射し、スパッタ現象によって二次的に放出される試料からの二次イオンを質量分析計(MS)にかけて、元素または化合物の同定および濃度の測定を行う分析法である。Fig. 2.10 に四重極型質量分析計を備えた SIMS 装置の構成を示す。同装置は一次イオン照射系、信号抽出のための二次イオン質量分析系、データ処理系、真空排気系などによって構成されており、本研究で用いた ATOMICA 社製 SIMS4100 型は一

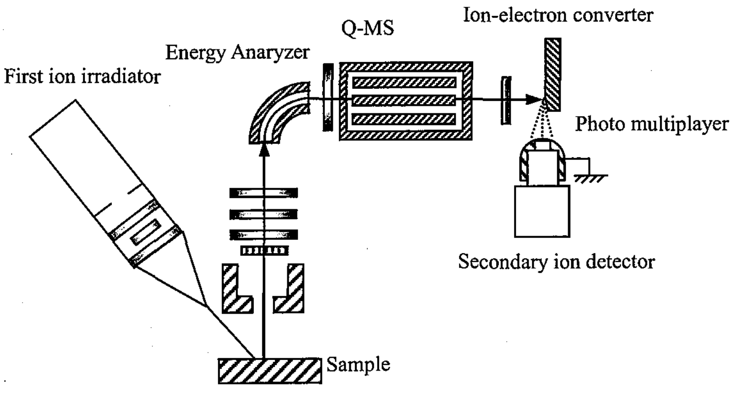


Fig.2.10 SIMS の構成図.

次イオン源として酸素プラズマイオンおよび熱表面電離を利用したセシウムイオンを、二次イオン質量分析系として四重極質量分析計をそれぞれ搭載している。

SIMS において元素 M の同位体 M_i の二次イオン強度 I_{M_i} は、一次イオン強度 I_p 、マトリックスのスパッタ率 Y 、元素 M の濃度 C_M 、同位体 M_i の存在確率 α_i 、元素 M の二次イオン化率 β_M 、および質量分析計の透過効率 M に比例し、

$$I_{M_i} = A \cdot I_p \cdot Y \cdot C_M \cdot \alpha_i \cdot \beta_M \cdot \eta \tag{2.12}$$

と表される。ここで、A は一次イオンビームの走査範囲に対する二次イオンの検出面積の比である。測定においてはこの式(2.12)のうち、スパッタ率 Y （入射一次イオンの数に対する全放出二次粒子数の比）と測定対象元素の二次イオン化率（イオン照射によって放出される特定元素 s による二次イオンの個数 N_s をスパッタされた同種全原子の個数 N_t で除した値 Ns/N_t ）が最も重要なパラメータである。このうちスパッタ率は一次イオンのエネルギーや入射角に依存する。一次イオンのエネルギーに対してスパッタ率は Fig. 2.11 に示すように 30~80 eV あたりにしきい値があり、数百 eV の領域では入射エネルギーにほぼ比例して増加し、10~30 keV 程度で飽和してその後急激に減少する。また、入射角に対しては Fig. 2.12 に示すように、θ が 0~70° の領域においては試料表面からの一次イオンの侵入深さが減少して試料の構成元素との衝突カスケードが高密度になるために $\cos\theta$ に反比例して増加し、70° を越えると一次イオンの反射などによって急激に減少する。測定対象の元素の二次イオン化率について、Storms ら [14]は一次イオン O^- および Cs^+ による各元素の二次イオン化率を調べ、それぞれ Fig.2.13(a), (b)のような結果を得ている。同図から本研究に該当する元素として、Ga,Cr,Mg,Si に対しては O^- が、酸素 O や炭素 C に対しては Cs^+ を入射一次イオンとして用いることが適当であることが予測できる。本研究ではこのようなことを考慮して、適当な入射一次イオンを選び、そのエネルギーを 5 keV, 入射角を 40 度とした。

本研究における SIMS 測定での Cr 濃度の定量化は、測定対象とした試料のプロファイルとイオン工学研究所で Cr 原子を h-GaN (0001)テンプレートへイオン注入された標準試料のプロファイル(Fig. 2.14)とを同時に測定し、これらの積分強度を比較することによって行った。

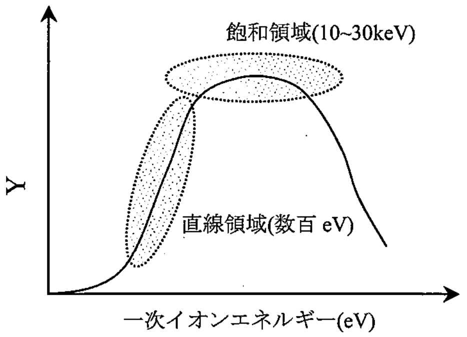


Fig.2.11 一次イオンエネルギーとスパッタ率の関係.

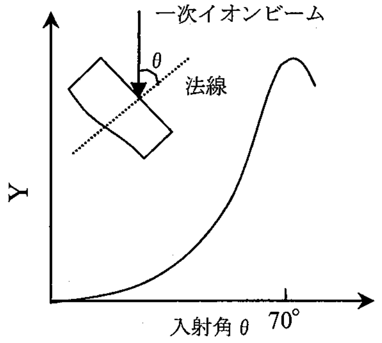


Fig.2.12 一次イオン入射角とスパッタ率の関係.

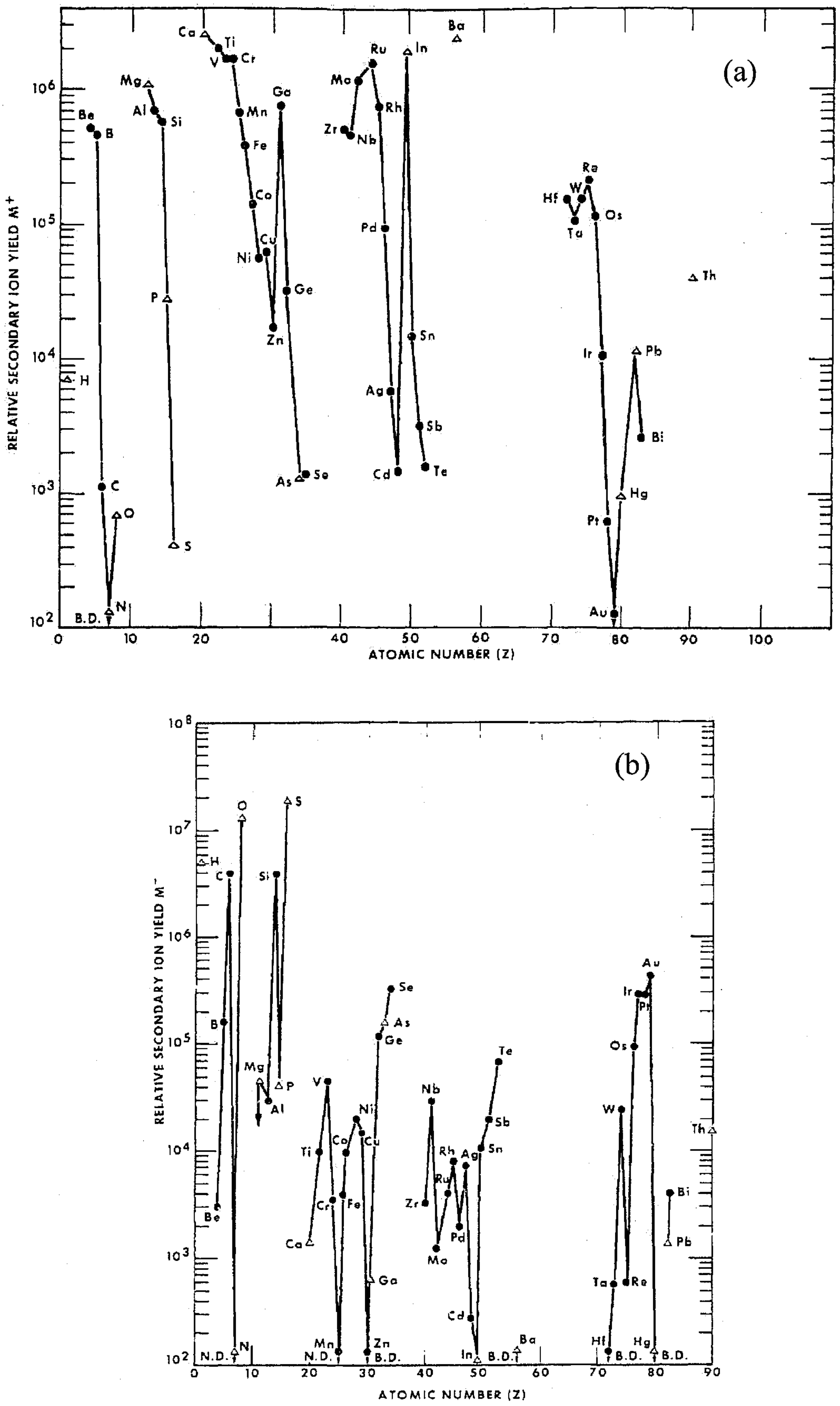


Fig.2.13 各元素の(a) O⁻と(b) Cs⁺に対する二次イオン化率.[14]

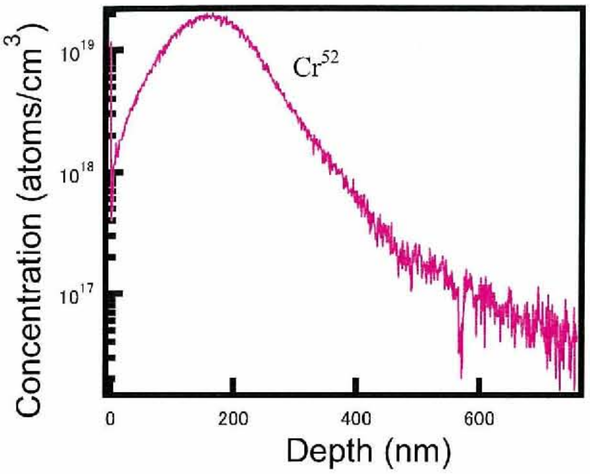


Fig.2.14 Cr をイオン注入した GaN (0001)テンプレートの Cr 濃度の深さ方向プロファイル．この試料を SIMS 測定における標準試料とした．

2.2.3 構造の評価法

作製した試料の結晶構造の評価法は X 線回折法(X-ray diffraction: XRD)によって行った。これは試料に X 線を照射させた際に起こる回折現象を測定することによってその試料の基本物性を評価する方法であり、特に結晶の構造解析を行う際に有効な手段である。本研究では作成した試料の構造の特定(晶系の評価と指数付け)および目的とする結晶以外の二次相の有無とその同定、結晶性の評価にこの手法を用いた。

・X 線回折の原理

基本並進ベクトル $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ で構成された単位格子が $\mathbf{a}$ 方向に N_1 個、$\mathbf{b}$ 方向に N_2 個、$\mathbf{c}$ 方向に N_3 個規則的に配列した結晶に対して X 線を入射させることを考える。ここで、各格子の位置を

$$\mathbf{r}_n = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c} \tag{2.13}$$

で表し(n_1, n_2, n_3 は任意の整数) 、単位格子内に存在する原子の位置

$$\mathbf{r}_j = x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c} \tag{2.14}$$

で表す($0 \le x_j, y_j, z_j \le 1$)こととする。

波数 $\mathbf{k_0}$ の X 線が結晶に入射するとき、散乱された X 線(波数 $\mathbf{k}$)の振幅 A の大きさは、

$$|A|^2 = I_e \,|\, F \,|^2 \; L(\mathbf{K}) \tag{2.15}$$

$$\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 \tag{2.16}$$

によって与えられる。この式(2.15)における I_e は 1 個の電子に散乱される X 線の強度であり、F は構造因子で(v_1, v_2, v_3 で名づける反射に対して)

$$F(\mathbf{K}) = \sum_j f_j \exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_j) = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(v_1 x_j + v_2 y_j + v_2 z_j)] \tag{2.17}$$

である(f_j ：原子散乱因子)。また、 $L(\mathbf{K})$ はラウエ関数

$$L(\mathbf{K}) = \sum \exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_n) = \frac{\sin^2\frac{N_1\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}}{2}\sin^2\frac{N_2\mathbf{K}\cdot\mathbf{b}}{2}\sin^2\frac{N_3\mathbf{K}\cdot\mathbf{c}}{2}}{\sin^2\frac{\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}}{2}\sin^2\frac{\mathbf{K}\cdot\mathbf{b}}{2}\sin^2\frac{\mathbf{K}\cdot\mathbf{c}}{2}} \tag{2.18}$$

であり、この関数においてピークを得る条件は、格子面間隔 d の結晶に波長 λ の X 線を入射させたときのブラッグの回折条件

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{2.19}$$

に帰着する。ここで、 θ は入射する X 線と格子面のなす角度であり、 n は任意の整数である。ブラックの条件式は散乱 X 線がピークを得る(強めあう)ための必要条件であり、このうち構造因子における消滅則が成立しない場合に測定結果において回折ピークとして現れる。このブラッグの回折条件の式(2.19)において、入射 X 線の波長 λ は既知であり格子面 (hkl) の面間隔 d は

(格子定数が a の立方晶の場合) $$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \tag{2.20}$$

(格子定数が a, c の六方晶の場合) $$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \tag{2.21}$$

で与えられるため[15]、それぞれ固有の格子定数・構造をもった各結晶について格子面 (hkl) と回折ピークを得る 2θ との関係を計算することができる。これらを計算した結果と測定結果に現れたピークの位置 2θ を比較することによって作製した試料の晶系の評価と面指数 (hkl) の決定(指数付け)、二次相の分析を行った。

・X 線回折装置の構成

X 線回折装置は、X 線管球と高圧電源、ゴニオメータ(測角器)と駆動回路、検出器と計数記録装置で構成されており、これらは Fig.2.15 のように配置されている。すなわち、X 線管球で発生した X 線は試料に照射され、試料によって散乱された回折 X 線は検出器によってその強度を検出される。また、試料台を回転させることによって X 線の入射角に対する回折 X 線の強度を連続的に測定することができる。

本研究では Fig. 2.15 に示すような理学電機 RU-200 型粉末 X 線装置を用いた。同装置において、

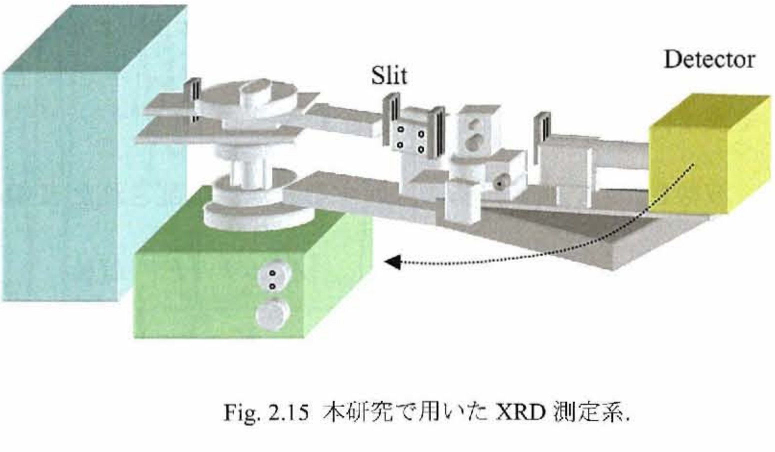


Fig. 2.15 本研究で用いた XRD 測定系.

特性X線は冷却水を流したX線管球に30 kVの電圧を印加して30 mAの電流を流すことによって発生させ、これを試料に照射させてθ-2θ法もしくはωスキャン法(ここでωは薄膜試料に対して垂直な試料軸の回転角度を表す)で試料からの回折X線を測定した。なお、本研究では管球の陽極がCuであるものを用いたため、発生する特性X線の波長は$k\alpha_1$線が1.5406Å、$k\alpha_2$線が1.5444Å、$k\beta$線が1.3922Åとなっている[16]。

また、より精密な構造解析の議論を要する場合においては、Philips社製の薄膜仕様のXRD測定装置"X-Pert"を用いた。これは、入射X線をモノクロメータで単色化し、$k\alpha_1$線のみを試料に入射させていることから高分解能で測定することができる。また、非対称反射にも対応しており逆格子マッピングを測定することも可能である。本論文の4.3.3および4.4.1で示すXRDの結果はこの"X-Pert"によって測定したものである。

2.2.4 電気的特性の評価法

作製した試料の電気的特性(抵抗率、キャリア濃度、移動度、伝導型)はvan der Pauw法[17]によるホール測定によって評価した。すなわち、5 mm×5 mmの正方形に切り出した試料の四隅にN_2雰囲気中で350℃に加熱してInの電極を形成し、これらのオーミックがとれていることをカーブトレーサーで確認して以下のように測定した。

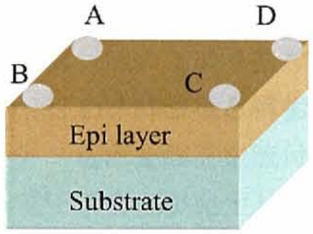


Fig. 2.16. エピ膜上の電極形成.

Fig. 2.16のように電極A,B,C,Dを形成したとする。電極CD間に電流I_{CD}を流して電極AB間の電圧V_{AB}を測定し、電極DA間に電流I_{DA}を流して電圧BC間の電極V_{BC}を測定すると、抵抗率ρは$R_{CD,AB}=V_{AB}/I_{CD}$, $R_{DA,BC}=V_{BC}/I_{DA}$として、

$$\rho=\frac{\pi d}{\ln 2}\cdot\frac{\left(R_{CD,AB}+R_{DA,BC}\right)}{2}\cdot f\left(\frac{R_{CD,AB}}{R_{DA,BC}}\right) \tag{2.22}$$

で得られる[17,18]。ここで、dはエピタキシャル層の膜厚、fは補正係数である。この補正係数fは文献[18]の巻末の表に記された値を用いた。また電極AC間に電流I_{AC}を流し、エピタキシャル層に垂直に磁場Bを印加したことによって電極BD間に発生するホール電圧V_Hを測定すると、移動度μおよびキャリア濃度nはそれぞれ、$R_{AC,BD}=V_H/I_{AC}$として

$$\mu=\frac{d}{B}\cdot\frac{R_{AC,BD}}{\rho} \tag{2.23}$$

$$n=\frac{1}{e\rho\mu} \tag{2.24}$$

によって得られる。本研究においては印加する電流I_{CD}, I_{DA}, I_{AC}は0.1 mAで一定とした。また、電流I_{AC}を流し磁場Bを印加したときに電極BD間に現れる電圧V_{BD}は、ホール電圧V_H以外に、形成した電極の非対称性によって電流I_{AC}の電圧降下が生ずることに起因する電圧V_Bと測定機器のオフセットや配線に存在する熱起電力に起因する電圧V_{ext}も現われ、そのために電圧V_{BD}は

$$V_{BD}=V_H+V_B+V_{ext} \tag{2.25}$$

となる。それゆえ、磁場$+B$を印加して電極AC間に電流をA→CおよびC→Aの2通り流し、これらによって発生する電圧$V_{(BD,AC),+B}$、$V_{(BD,CA),+B}$をそれぞれ測定して、

$$V_{(BD,AC),+B} = V_H + V_B + V_{ext} \tag{2.26}$$

$$V_{(BD,CA),+B} = -V_H - V_B + V_{ext} \tag{2.27}$$

となることを利用して、

$$V_{BD} - V_{ext} = V_H + V_B = \frac{V_{(BD,AC),+B} - V_{(BD,CA),+B}}{2} \tag{2.28}$$

によってV_{BD}においてV_{ext}の寄与する分を除去した。さらに磁場を逆方向$-B$に印加して、同様に電極AC間に逆方向の2通りの電流を流し、これらによって発生する電圧$V_{(BD,AC),+B}$、$V_{(BD,CA),+B}$をそれぞれ測定して、

$$V_{(BD,AC),-B} = -V_H + V_B + V_{ext} \tag{2.29}$$

$$V_{(BD,CA),-B} = V_H - V_B + V_{ext} \tag{2.30}$$

となることを利用して、

$$-V_H + V_B = \frac{V_{(BD,AC),-B} - V_{(BD,CA),-B}}{2} \tag{2.31}$$

を得る。これら(2.28), (2.31)によって実効的なホール電圧

$$V_H = \frac{(V_{(BD,AC),+B} - V_{(BD,CA),+B}) - (V_{(BD,AC),-B} - V_{(BD,CA),-B})}{4} \tag{2.32}$$

が得られる[19]。本研究では、この手法によってBD間電圧V_{BD}の実効的なホール電圧V_Hを計算し、移動度およびキャリア濃度を求めた。

2.2.5 光学特性の評価法

作製した試料の光学的特性の評価は、フォトルミネッセンス(Photoluminescence: PL)測定および分光光度計を用いた吸収測定によって行った。

Fig. 2.17に本研究で用いたPLの測定系を示す。励起光源として用いたHeCdレーザからのレーザ光(325 nm)を試料に照射してキャリアを励起させ、その再結合によって得られた試料からの発光を1 m分光器で分光した。なお、この測定系はチョッパーを用いて270 Hzで同期をとっている。励起光源のHeCdレーザは金門電機株式会社製IK3251R-F型で発振波長が325 nm、出力が25 mW、ビーム径が1.2 mm、拡がり角が0.4 mrad、コヒーレンス長が10 cmのものを用いた。また、1 m分光器(日本分光製CT-100GD型)はグレーティングが1200本/mmでブレーズ波長が500 nmであり、スリット幅は1 mmとした。光電子増倍管は浜松フォトニクス社製R630-10型を用い、これは光電面にGaAsを用いたサイドオン型であり、最高感度波長範囲が300~800 nmと広帯域のものを用いた。

また吸収測定は、2.2.1 (b)と同様に日本分光社製のV-570型分光光度計を用いて反射・透過スペクトルを測定することによって得た。

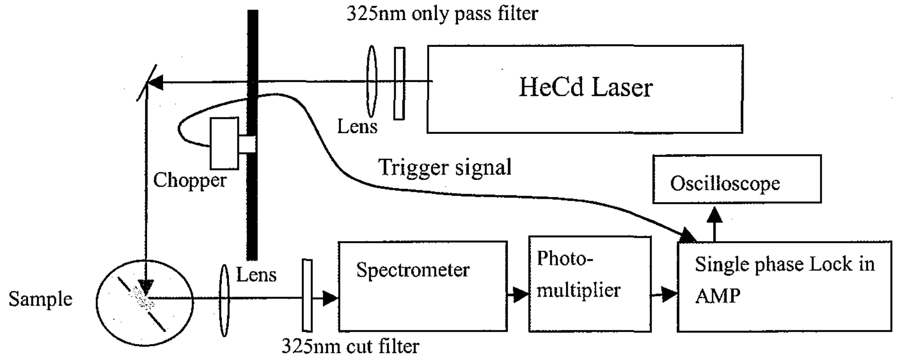


Fig. 2.17. 本研究で用いた PL 測定系.

2.2.6 磁化特性の評価法

磁化特性の評価は SQUID(Superconduction quantum interface device)磁力計によって測定した。ジョセフソン接合を二つ並列につなげたリング(superconduction quantum interface devices : SQUID)に、バイアス電流を流すとリングの両端に発生する電圧は、超伝導状態のため 0 になり、臨界電流を超えると常伝導状態になり電圧が発生する。この状態でリングに磁場を印加するとリングの中に磁束が入り臨界電流値が減少する。ここで、バイアス電流を臨界電流付近に固定して、外部から磁場を印加すると、リングの両端に発生する電圧に変化が発生し、この変化を捉えることにより、磁場の強さを測定できるようになる。本研究で使用した装置は Quantum Design 社製 MPMS System であり、ロックインアンプを使用した超高感度測定 (測定感度 : 1×10^{-8}emu)が可能な振動式高感度磁化率測定子(RSO)を用いて測定を行った。また、測定前にはゼロ磁場付近での交流磁場により消磁し、測定中の RSO の振動は振幅を 3 cm、周波数を 1.0 Hz とした。

SQUID 磁束計での磁化測定は、試料全体を測定することから、基板やバッファー層の磁性も同時に測定していることとなる。本研究で用いた MgO 基板の磁化特性を Fig. 2.18 に示す。Fig. 2.18 の(a)は磁化の磁場依存性(M-H)を表しており、(b)は磁化率の温度依存性(χ-T)を表している。同図から、用いた基板は室温で反磁性を示し、低温で強い常磁性成分を含むことがわかる。本論文内で示す M-H 曲線は、これらの線形成分を差し引いて表示している。

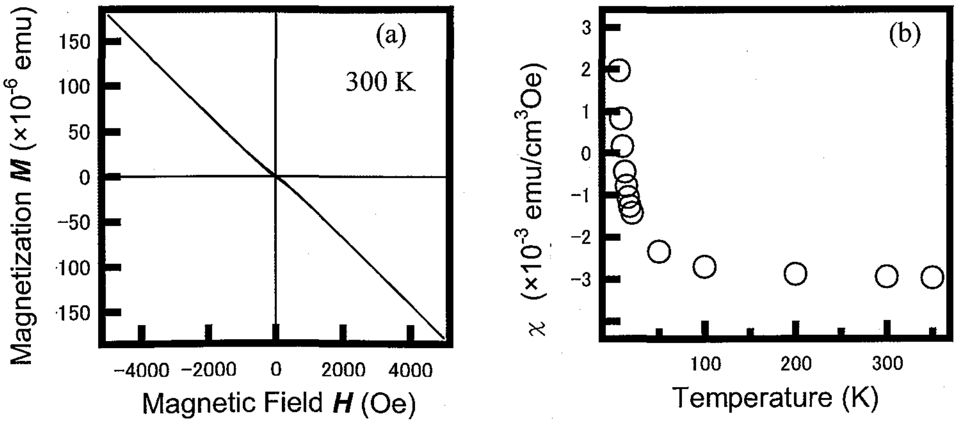
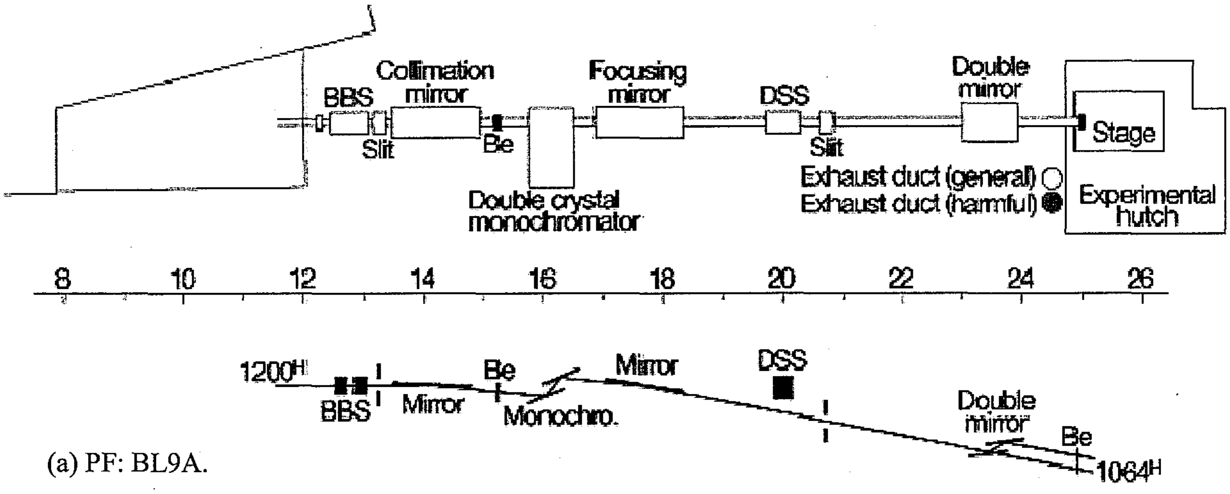


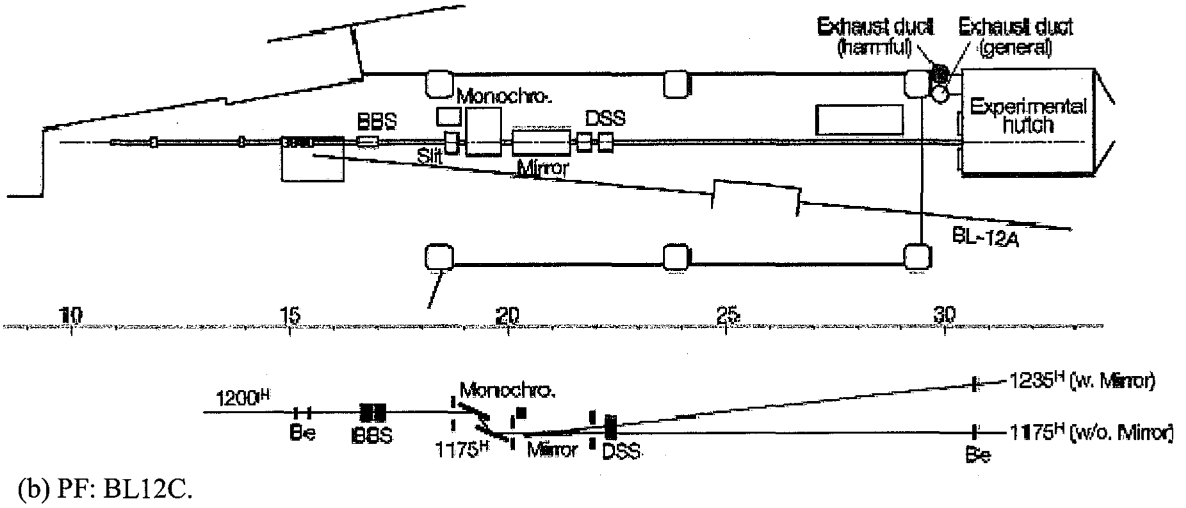
Fig. 2.18 MgO 基板の磁化特性. (a) M-H 曲線. (b) M-T 曲線.

2.2.7 X 線吸収微細構造の測定法

X 線吸収微細構造(X-ray absorption fine structure: XAFS)の測定は、高エネルギー加速器研究機構の所有する Photon Factory(PF)のビームライン BL09A および BL12C と、 Spring-8 のビームライン BL01B1 にて行った。それぞれのビームラインの装置構成図を Fig. 2.19(a), (b)および Fig. 2.20 に示す。試料への入射光は Si(111)で分光し、試料の Cr の K 吸収端近傍の吸収スペクトルは、粉末の参照試料に対しては透過法で、薄膜の試料に対しては蛍光法で測定した。前者の透過法は、試料への入射 X 線強度 I_0 を 75 % の N_2 と、25 %の Ar で満たしたイオンチェンバーにてモニターし、これを試料に透過させて、透過 X 線強度 I を N_2 で満たしたイオンチェンバーにてモニターした。この I/I_0 の入射 X 線エネルギーE 依存性を測定したものが透過法による吸収スペクトルである。また、後者の蛍光法は I_0 を同様のイオンチェンバーでモニターした後、試料に入射した X 線によって励起された電子による蛍光 X 線強度 I を 19 素子 SSD で検出して、この I/I_0 の入射 X 線エネルギーE 依存性を測定したものが蛍光法による吸収スペクトル測定である。なお試料測定前に、Cu 箔の試料の透過スペクトルを測定し、これによってモノクロメータの角度(X 線のエネルギーに対応)の補正を行っている。



(a) PF: BL9A.



(b) PF: BL12C.

Fig. 2.19 PF の各ビームラインの装置構成.[20,21]

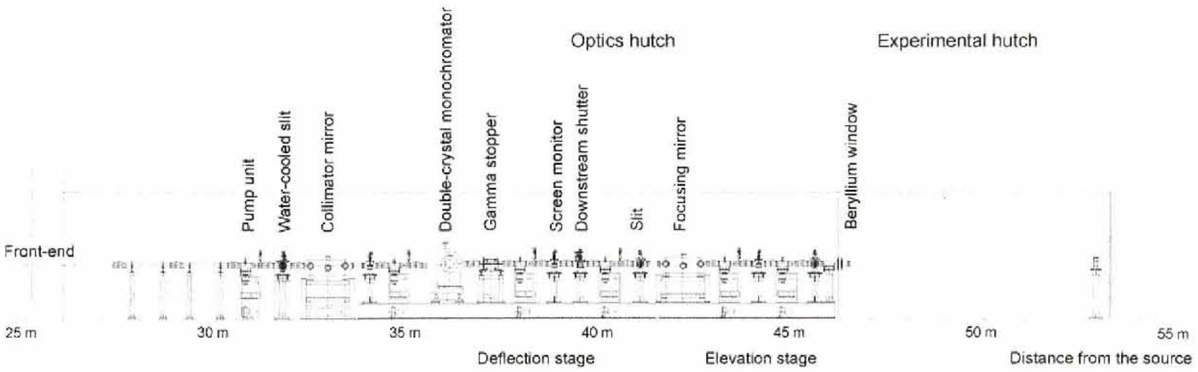


Fig. 2.20 Spring-8 BL01B1 の装置構成.[22)]

蛍光法によって得た CrN の薄膜の試料の K 吸収端近傍の吸収スペクトルの一例を Fig. 2.21 に示す。この吸収スペクトルから得られる XAFS の解析には理学電機株式会社の REX2000 を用いた。同図において、吸収端近傍における変曲点を吸収端位置 E_0 とし、

$$k = \sqrt{2m(E - E_0)/\hbar} \tag{2.33}$$

によって、横軸を k とした。ここから、Victreen の式 $C\lambda^3 - D\lambda^4$ (λ :波長、 C , D :定数)を用いてプリエッジの指定区間をフィッティングし、高エネルギー側に外挿することによってバックグラウンドを推定して、これを吸収スペクトルから差し引くことで、Fig. 2.22 のような XAFS 振動 $\chi(k)$ を抽出した。ここで $\chi(k)$ は、得られた吸収スペクトルの吸収係数 $\mu(k)$ と孤立原子の吸収係数 $\mu_0(k)$ から、

$$\chi(k) \equiv [\mu(k) - \mu_0(k)]/\mu_0(k) \tag{2.34}$$

によって与えられるものである。ここで XAFS 振動 χ は McMaster の式を用いて

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu} \times \left| \frac{\mu(E_{edge})}{\mu(E)} \right|_{McMaster} \tag{2.35}$$

の式によって規格化している。 $\Delta\mu$ は吸収端の立ち上がり強度である。また、 $\mu_0(k)$ は吸収端よりも高エネルギー側 (EXAFS: 広域 X 線吸収微細構造)における cubic spline 法によって推定している[23)]。

このようにして得られた Fig. 2.22 の $\chi(k)$ に k^3 を乗じて $k^3\chi(k)$ とした関数を、 k_{min} から k_{max} までの範囲で複素フーリエ変換

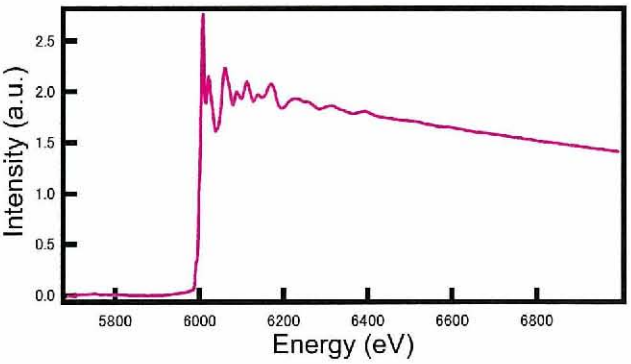


Fig. 2.21 CrN の試料に対する Cr の K 吸収端近傍の吸収スペクトル.

$$\phi_n(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} k^n \chi(k) \exp(-2ikR) dk$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} k^n \chi(k) \cos(2kR) dk - \frac{i}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} k^n \chi(k) \sin(2kR) dk$$
$$= \mathrm{Re}[\phi_n(R)] + i\,\mathrm{Im}[\phi_n(R)] \qquad (2.36)$$

して Fig. 2.23 を得た。同図の青線は式(2.36)の実部 $\mathrm{Re}[\phi_n(R)]$、赤線は虚部 $\mathrm{Im}[\phi_n(R)]$を表している。ここで、R は Cr 原子からの動径距離を表している。なお、本研究の対象としている材料系では第一近接の N 原子の後方散乱因子(Back scattering amplitude)が k の小さい領域で大きい値となることから、出来る限り k の小さい領域もフーリエ変換の範囲に入れて、複素フーリエ変換を施す範囲を $k_{min} = 1.5$, $k_{max} = 12$ とした。この $\phi_n(R)$ の絶対値

$$Abs[\phi_n(R)] = \sqrt{\mathrm{Re}[\phi_n(R)]^2 + \mathrm{Im}[\phi_n(R)]^2} \qquad (2.37)$$

をとったものが Fig. 2.23 の黒線である。この $Abs[\phi_n(R)]$は、Cr 原子周りの動径距離 R に対する散乱原子の動径分布関数を表している。ただ、この計算では位相シフトを考慮に入れていないため、Fig. 2.23 の動径分布関数のピーク位置は、実際の散乱原子の位置に対して 0.2 ~ 0.5 Å 短い位置となっている[24]。本研究で Cr 原子まわりの局所構造の議論を行う際には、定性的議論については Fig. 2.23 のように得られた動径分布関数を用い、散乱原子や配位数、動径距離などの定量的議論については、以下のような XAFS の公式によるカーブフィッティングや XAFS のシミュレーションコードである FEFF によるシミュレーションとの比較によって行った。

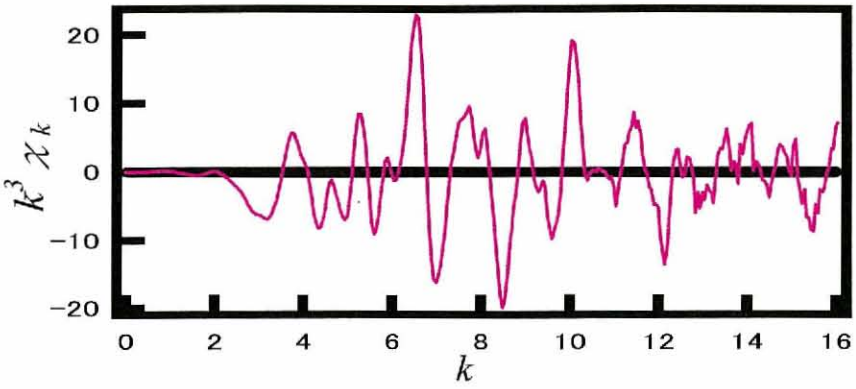


Fig. 2.22 X 線吸収スペクトルから抽出した XAFS 振動.

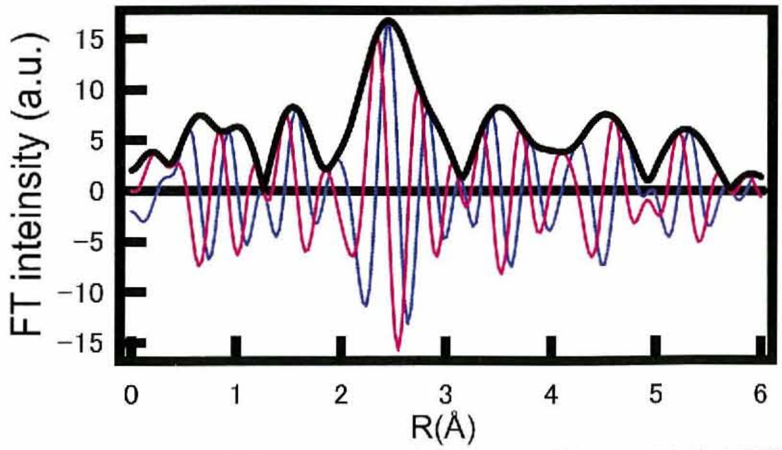


Fig. 2.23 XAFS 振動のフーリエ変換によって得られる動径分布関数.

(1) XAFS の公式によるカーブフィッティング

まず、Fig. 2.23 のように得られた $Abs[\phi_n(R)]$ の動径分布関数において、 $R_{\min}$ から $R_{\max}$ の範囲で窓関数 $w(R)$ を乗じることによって解析の対象とするピークのみを抽出し、これに逆フーリエ変換

$$k^3\chi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} w(R)\phi(R)\cdot\exp(-2ikR)dR \tag{2.38}$$

を施して $k^3\chi(k)$ を得る。これを XAFS の公式で非線形最小二乗法によってフィッティングし、フィッティングパラメータである実際の(実験値としての)Cr 原子周りの動径距離 R や配位数 N 、デバイ・ワーラー因子 DW を得た。なお、散乱原子の後方散乱振幅や位相因子の情報は McKale データベースを用いた。

(2) FEFF によるシミュレーションとの比較

本研究は新規の結晶の創製を目的としていることから、動径分布が予測できない場合も多い。特に、第 3 章で述べる(In,Ga,Cr)N の Cr 周りの局所構造は、第二近接原子が Ga と In であることから、これらに起因するピークがどのように動径分布関数 $k^3\chi(k)$ に現れるかをシミュレーションによって予め検討する必要がある。

本研究ではワシントン大学の Rehr 教授らによって開発された非経験的自己無撞着実空間多重散乱(RSMS: real space multiple scattering)計算コードで、物質の構造情報を与えることによって XAFS 振動などをシミュレーションする FEFF を用いた。まず ATOMS カードで目的とする吸収原子とその環境を指定し、各原子の直行座標と原子の種類毎に割り当てられたポテンシャル指標を入力した。これに対し、全電子実空間相対論的グリーン関数方式に基づいた RSMS 近似を用いて XAFS スペクトルの計算(シミュレーション)を行った。

一方、Fig. 2.21 の Cr の K 吸収端近傍の XANES(X-ray absorption near edge structure)スペクトルは Cr 原子周りの電子状態を反映していることから、本論文ではこの領域を拡大してそのスペクトル形状を議論している。

2.3 まとめ

本研究は、2.1 で述べたようなプラズマ支援 MBE 法で III 族窒化物希薄磁性半導体の試料を作製し、これを 2.2 の手法で膜厚や元素組成、結晶構造、電気的特性、光学特性、磁化特性、局所構造を測定し評価することによって実験結果を得た。第 3 章以降ではこれらによって得られた実験結果を示し、これをもとに議論を進める。

第2章　参考文献

1) 権田俊一，「分子線エピタキシー」培風館 (1994) 1-40.

2) 赤崎勇，「III 族窒化物半導体」培風館 (1999) 127, 134-135.

3) 市川幸美，佐々木敏明，堤井信力，「プラズマ半導体プロセス工学」 内田老鶴圃 (2003) 5-11, 149-155.

4) W. C. Hughes, W. H. Rowland, M. A. L. Johnson, S. Fujita, J. W. Cook, J. Ren and J. A. Edmond, J. Vac. Sci. Technol. **B13** (1995) 1571.

5) 中嶋一雄,「エピタキシャル成長のフロンティア」共立出版 (2002) 149-159.

6) Keyence 表面形状測定顕微鏡 VF-7500　取扱説明書.

7) 吉田貞史，応用物理学選書 3「薄膜」培風館 (1990) 178-185.

8) 市川幸美，佐々木敏明，筒井信力，「プラズマ半導体プロセス工学」内田老鶴圃 (2003) 151-155.

9) 坂田功，電子技術総合研究所研究報告 **898** (1998) 158-161.

10) 日本分光，分光光度計 V-530/550/560/570 型，取り扱い説明書，ハード/機能編 P/N: 0301-1081F (2000) 11-15.

11) 日本表面科学会，「電子プローブ・マイクロアナライザー」丸善 (1998) 1-3.

12) 第 38 回表面科学基礎講座「表面・界面分析の基礎と応用」 (2004) 93-120.

13) 日本表面科学会，「二次イオン質量分析法」 丸善 (1999) 1-10.

14) H. A. Storms, K. F. Brown, and J. D.stein, Analytical Chemistry **49** (1977) 2023.

15) 加藤 誠軌,「X 線回折分析」 内田老鶴圃 (1990) 15-48, 95-102, 221-222.

16) 藤井 保彦，実験物理学講座「構造解析」丸善 (2001) 59.

17) L. J.van der Pauw, Philips Research Reports, **13** (1958) 1-9.

18) 川東田　隆，「半導体評価技術」産業図書 (1989) 221-225.

19) http://asagiri.nims.go.jp/matprop/Hall-effect.pdf.

20) http://pfwww.kek.jp/inada/xafsbl/9a/bl9a.html (Photon Factory, 公式ホームページ).

21) http://pfwww.kek.jp/inada/xafsbl/12c/bl12c.html (Photon Factory, 公式ホームページ).

22) http://www.spring8.or.jp/s8studycase/wkg/BL01B1/instrument/img/BL01B1_opt1.jpg (Spring-8, 公式ホームページ).

23) 理学電機株式会社, XAFS 解析ソフトウェア REX2000 取り扱い説明書.

24) 宇田川康夫,「X 線吸収微細構造」学会出版センター (1993) 1-61.

第 3 章　六方晶 III 族窒化物希薄磁性半導体の創製とその物性

第 3 章では六方晶の III 族窒化物希薄磁性半導体に関する結晶成長と物性に関して論ずる。Cr をドープした六方晶 GaN, InN, AlN の系(GaCrN, InCrN, AlCrN)では主に GaCrN に関する研究が盛んに進められてきているのに対し、InCrN や AlCrN に関する研究報告例は未だ少ない。また、InGaN や AlGaN をベースとしてこれに Cr をドープした(In,Ga,Cr)N や(Al,Ga,Cr)N の四元混晶系の報告は皆無である。一方でこれらは、紫外・可視・赤外の領域で任意の波長の発光が得られることや、1.2.2 の③で述べたようなバンドギャップと *d* 準位との位置関係の制御による磁化特性の制御の可能性など、半導体スピントロニクスの分野の新しい応用可能性を秘めた材料系であるといえる。これは、それらの三元混晶系・四元混晶系すべての結晶成長の要素技術が確立できて可能となる。それゆえ、第 3 章では InCrN および(In,Ga,Cr)N の結晶成長とその評価について 3.1 で論じ、そのうえで 3.2 にて GaCrN, InCrN, AlCrN の物性を相互に比較検討する。

3.1 (In,Ga,Cr)N の結晶成長とその評価

1.1.4 で述べた通り InN をベースとした DMS の研究の報告例[1-7]は少なく、いずれも RF-MBE 法で作製された試料に対するものである。また成長温度を、良質な結晶性と平坦性を持つ InN 薄膜の結晶成長に用いられる 500 ~ 600℃に比べて低温としていることが特徴である。本研究では、ECR プラズマ支援 MBE(ECR-MBE)法で InCrN の結晶成長を行ったことから、2.1.3 で述べたような ECR 放電源と RF 放電源から発生する窒素の活性種の違いによって文献 1~7(Table 1.1)の InCrN の報告例とは結晶成長のメカニズムやそれに伴う物性が大きく異なる可能性も考えられる。このようなことから、本論文では 3.1.1 で InCrN の ECR-MBE 法での結晶成長に関して詳述する。また文献 1~7(Table 1.1)のいずれの報告例においても、試料中においてドープした Cr が In サイトに置換しているか否か、二次相として析出しているか否かを XRD のみにて判定しており、その検出限界から考えても不十分な評価となっている。これに対し、XAFS は Cr 周りの配位環境を元素選択的に観測でき、InCrN の混晶の形成についてより厳密な検討ができることから、これについて 3.1.2 にて詳述する。また、作製した InCrN の電気的、光学的特性を 3.1.3 および 3.1.4 にて示す。

三元混晶半導体 InGaN の結晶成長には大きなミシビリティギャップが存在することが知られており[8]、そのため GaN に In をドープする高 Ga 組成 InGaN か、あるいは InN に Ga をドープする高 In 組成 InGaN のいずれかのアプローチで研究を進める必要がある。いずれにしても、InGaN をベースとした DMS の研究例は稀であり、Kondo ら[9]が高 Ga 組成の(Ga,In,Mn)N を作製し、可視～紫外領域での MCD(Magnetic circular dichroism)でスピン偏極したバンド間遷移や Mn^{2+}の内殻遷移を観測し、磁気輸送測定で同試料から負の磁気抵抗を観測したという報告がある程度である。3.1 では、先に述べたような InCrN の結晶成長と評価に関する検討をベースとして、さらにこれに Ga をドープして高 In 組成 InGaN をベースとした(In,Ga,Cr)N を創

製し、その結晶成長(3.1.1)と Cr 周りの局所構造の検討(3.1.2)を行ってバンドギャップエンジニアリングを試みた結果を示す。

3.1.1 結晶成長

InCrN および(In,Ga,Cr)N の試料は、Al_2O_3(0001)基板上に有機金属気相法(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition: MOCVD)で作製された膜厚が 2 μ m の GaN(0001)テンプレートの上に、ECR-MBE 法によって Fig. 3.1 で示すような構造で作製した。すなわち、700℃でサーマルクリーニングした GaN(0001)テンプレートの上に 5nm 程度の GaN を成長したのち、450℃まで降温して 10 nm 程度の InN を成長し、その上に 150 nm 程度の InCrN および(In,Ga,Cr)N を Table 3.1 に示すような様々な成長条件下で作製した。なお、成長中の活性窒素の供給量(窒素流量 1.0 sccm、ECR プラズマ放電源の電力値 70 W)は、全ての試料に対して同一の値とした。また、これらの上には Cr をドープした層の酸化を防止する目的で 1nm 程度の InN もしくは InGaN のキャップ層を堆積した。

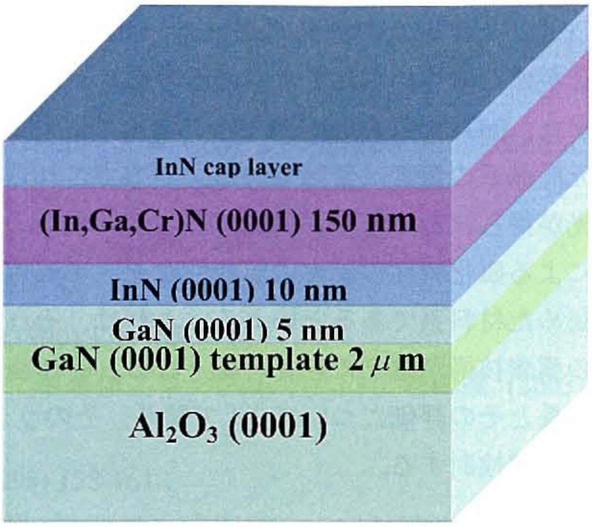


Fig. 3.1 (In, Ga, Cr)N の試料の構造.

Table 3.1 InN、InCrN、(In,Ga,Cr)N の試料の成長条件.

Sample	T_s (℃)	T_{In} (℃)	T_{Ga} (℃)	T_{Cr} (℃)	Materials
A1~4	450	740	0	0, 900, 930, 980	InN and InCrN
B3	450	720	0	930	InCrN
C1, 2, 3, 4	350	720	0	0, 900, 930, 960	$In_{1-y}Cr_yN$, y=0, 0.003, 0.008, 0.018
D01	350	710	710	0	$In_{1-x}Ga_xN$, x=0.12
D02	350	750	750	0	$In_{1-x}Ga_xN$, x=0.28
E31	350	710	710	930	(In,Ga,Cr)N
E32	350	710	750	930	(In,Ga,Cr)N

T_S, T_{In}, T_{Ga}, T_{Cr} はそれぞれ試料作製時に用いた成長温度, In, Ga, Cr の K-cell の温度を示している。

Fig. 3.2 に各成長過程の成長温度 T_s のシーケンスと RHEED パターンを示す。Fig. 3.2(a)に示したサーマルクリーニング後の GaN(0001)テンプレートの RHEED は明瞭な菊池線を伴った短いストリークパターンとなっており、これに MBE 法で GaN を成長すると Fig. 3.2(b)に示す通り×2 の表面再構成に起因するパターンが現れた。これは、この時点で試料表面が Ga 極性の GaN(0001)となっていることを示唆している [10]。これを降温し 450℃で 10 nm の InN を成

長した RHEED は、Fig. 3.2(c)に示すとおり六方晶の透過スポットパターンとなっており、これは InN が三次元成長しグレインを形成していることを示唆している。このことは、Fig. 3.3 (a) ~ (c)に示す成長後の InN および InCrN の表面モフォロジーの AFM による観察結果をみても明らかである。

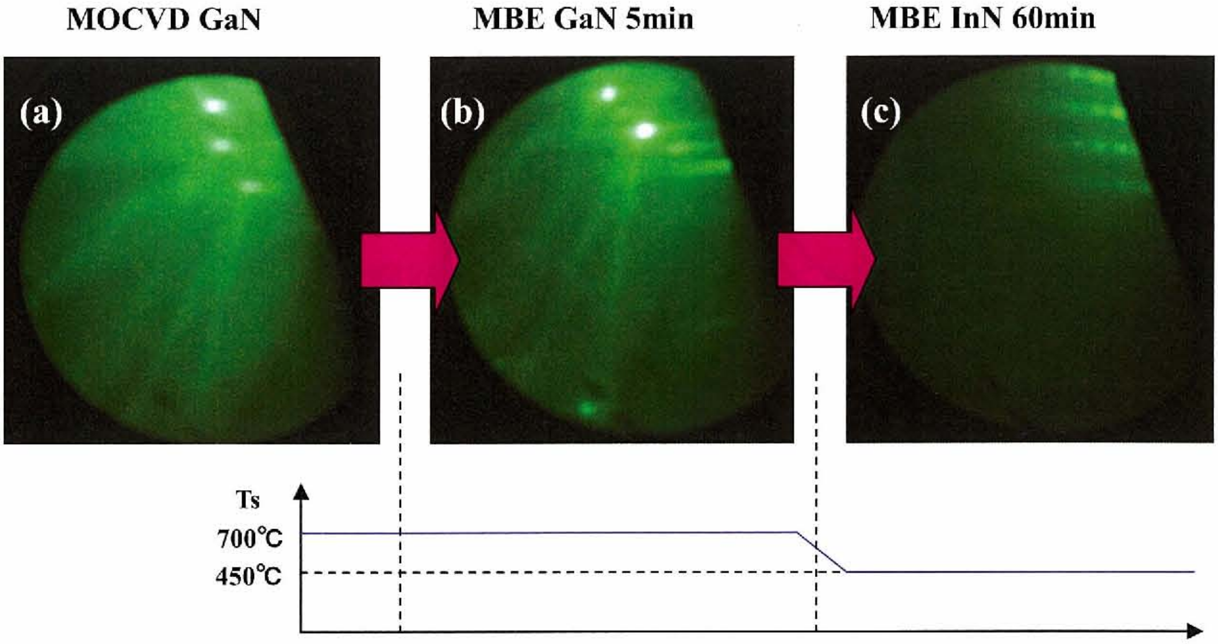


Fig. 3.2 各成長過程における RHEED パターンと成長温度のシーケンス.

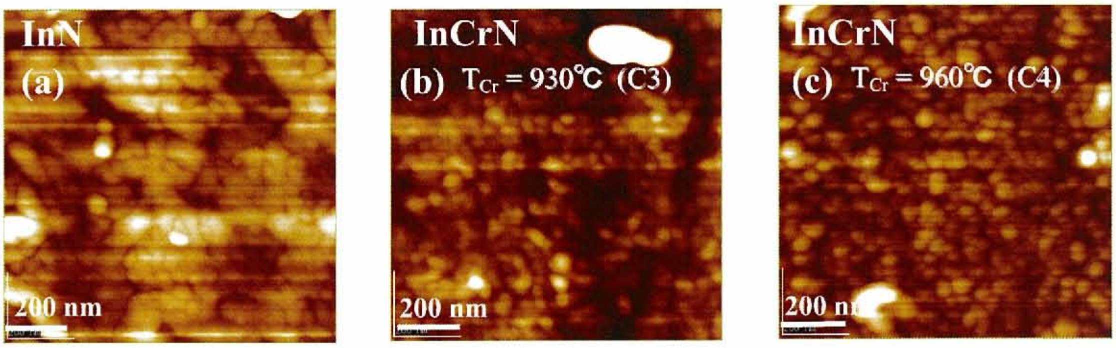


Fig. 3.3 AFM によって観察した成長後の InN および InCrN の表面モフォロジー.

Fig. 3.4(a)に成長温度を 450℃として作製した InN および InCrN の試料(A1~4)に対する XRD の θ-2θ スキャンの結果を示す。同図において、InN(0002)および InCrN(0002)からの回折ピークが明確に観測され、Cr が低濃度の試料(A1~3)においては Cr の濃度が増加するとともに InCrN(0002)のピークが高角度側にシフトし、格子定数が減少していることがわかる。しかし、Cr が高濃度の試料(A3, 4)においては、InCrN(0002)のピークが Cr 濃度とともに減少し、Cr の K-cell の温度を 980℃とした試料(A4)では殆ど消失しており、これに対して In(101)からのピークが増大している。この結果は、同条件下で Cr を高濃度にドープすると InN もしくは InCrN

が結晶化しないことを示しており、Cr 原子が In-N 結合の形成を阻害することを示唆している。これは、Cr-N 結合が In-N 結合よりも強い結合エネルギーを持ち、活性窒素が Cr との結合を好むために、In 原子が充分に活性窒素に結合せず、In ドロップレットとして析出したものと考えられる。3.1.2 にて詳述するとおり、成長温度を 450℃として作製した InCrN の試料(A3)における Cr 周りの局所構造が NaCl 型 CrN となっていることを XAFS 測定から確認しており、ここからも Cr 原子が活性窒素とは結合する一方で、In とは結合していないことを確証することができる。

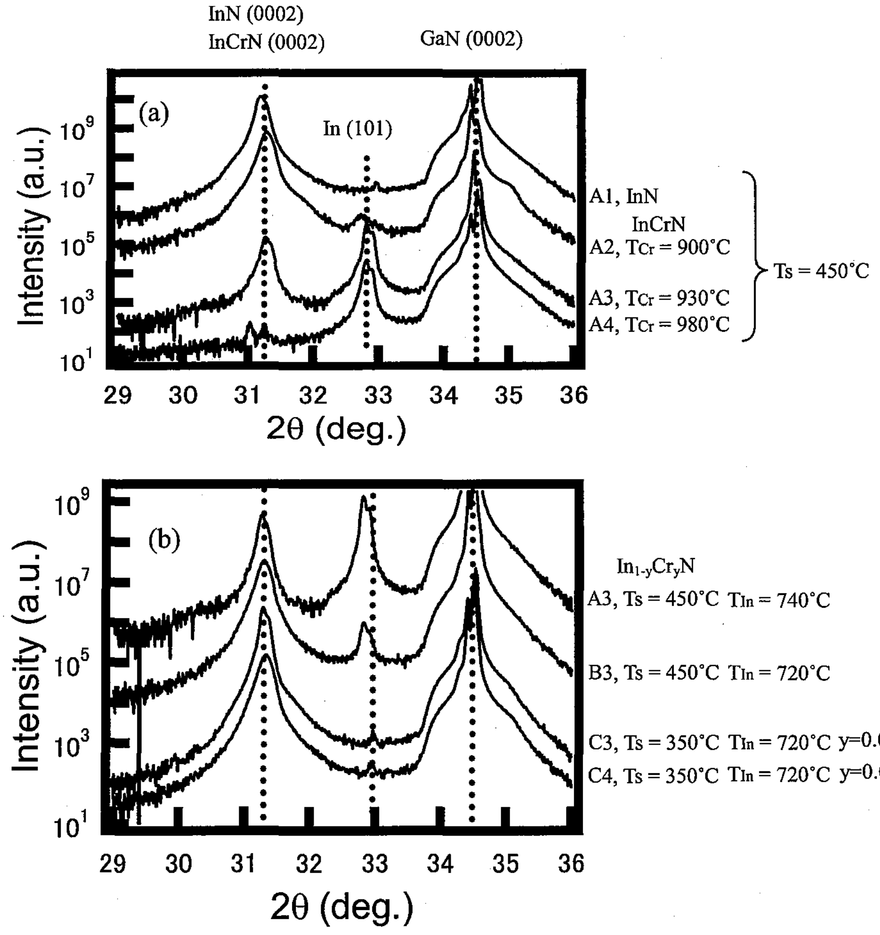


Fig. 3.4 InN および InCrN の各試料に対する XRD の θ-2θ スキャンの結果.

次に、より高濃度に Cr ドープしても InCrN の結晶化が可能な条件を模索する。前述の考察から、InCrN の結晶成長時に十分な活性窒素の供給と再蒸発の抑制を試みることによって、In の活性窒素との結合を促進させ得ることが考えられる。Fig. 3.4(b)に、異なる In, Cr のフラックス、成長温度で作製した InCrN の試料(A3, B3, C3, 4)に対する XRD の θ-2θスキャンの結果を示す。同図において、試料 A3 の In(101)からのピークは、より In のフラックスの少ない条件下で作製した試料 B3(T_{In} = 720℃)で劇的に減少しており、一方で InCrN(0002)からのピークは試料 B3 の方が A3 に比べて増大していることがわかる。これは、結晶成長中の V 族と III 族の供給比である V/III 比を高い値とすることが、InCrN の結晶化に効果的であることを示している。また成長温度を 350℃として作製した試料 C3 の In(101)からのピークはほとんど消失

しており、一方で InCrN(0002)からのピークも 450℃として作製した試料 B3 におけるピークよりもさらに増大し、半値幅も減少している。試料 C3, B3 ともにドープした Cr の濃度が同程度であることから、成長温度をより低温とすることにより活性窒素の再蒸発を抑え、InCrN の結晶化が促進できることを確認した。

成長温度を 350℃とした試料 C3 と同じ成長条件で、Cr 濃度のみ異なる(0, 0.3, 0.8, 1.8 %)試料(C1 ~ 4)に対する XRD のθ-2θスキャンの結果を Fig. 3.5 に示す。同図より、成長温度を 450℃として作製した Fig. 3.4(a)の結果と異なり、Cr 濃度が 1.8 %(T_{Cr} = 960℃)であっても In ドロップレットの形成は殆どみられず InCrN が結晶化していることがわかる。また、InCrN(0002)のピークの Cr の濃度の増加に伴う高角度側へのシフトがみられ、これらのピークから格子定数を見積もった結果を Fig. 3.6 に示す。Fig. 3.6 は Cr の濃度の増加に伴い、InCrN の格子定数が線形的に小さくなってゆくことを示しており、Cr 原子の共有結合半径が 1.35 Å であり、In 原子の 1.63 Å よりも小さい値であることとも対応している。この格子定数の線形的な減少は、共有結合半径が In 原子よりも小さい Cr 原子が In サイトを置換し、InCrN なる混晶を形成していることを示唆している。このドープした Cr 原子の局所構造については、次節 3.1.2 にて詳述する。

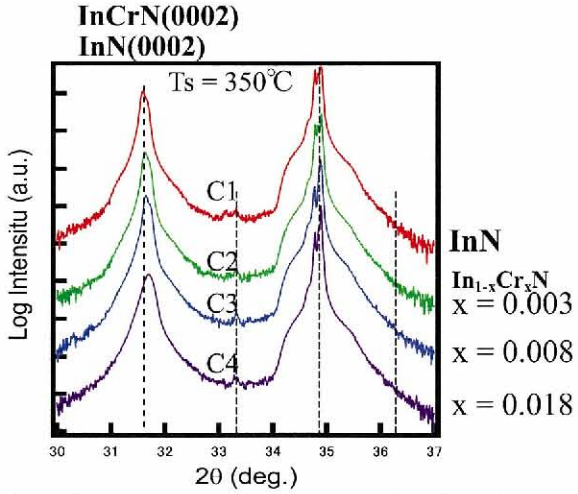


Fig. 3.5 XRD のθ-2θスキャンの結果から求めた InCrN の格子定数の Cr 濃度依存性.

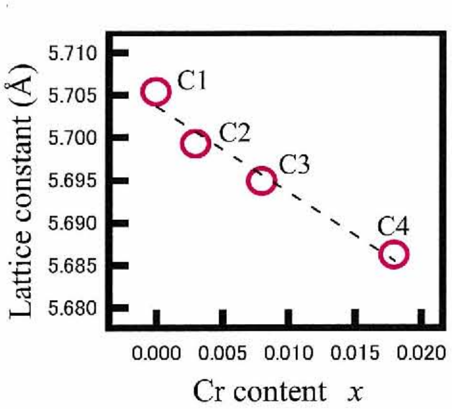


Fig. 3.6 最適条件下(Ts=350℃)における InCrN の XRD のθ-2θスキャンの結果.

Fig. 3.7 は InN および InGaN の試料(C1, D01, D02)に対する、XRD のθ-2θスキャンの結果を示している。ここから InGaN におけて Ga 濃度の増加とともに格子定数が縮小してゆくことが確認でき、ベガード則

$$a_{InGaN} = xa_{GaN} + (1-x)a_{InN} \tag{3.1}$$

で Ga 濃度xを見積ると、D01 は 12 %、D02 は 28 %となった。ここで、a_{InGaN}, a_{InN}, a_{GaN} はそれぞれ $In_{1-x}Ga_xN$, InN, GaN の格子定数である。これらの試料(C1, D01, D02)にそれぞれ同程度の濃度の Cr(~ 0.8 %)をドープした試料(C3, E31, E32)に対する、XRD のθ-2θスキャンの結果を Fig. 3.8 に示す。同図において、Cr をドープした(In,Ga,Cr)N の試料(C3, E31, E32)に対す

る結果を実線で、Cr をドープしていない(In, Ga)N の試料(C1, D01, D02)を重ねて破線(すなわち Fig. 3.7 を Log スケールとしたもの)で示している。Cr をドープしても Fig. 3.7 と同様に Ga の濃度とともに高角度側にシフトしている。しかし、Cr が高濃度の試料(D02, E32)においては、Cr のドープが InN と InGaN との相分離を促進させることを観測した。

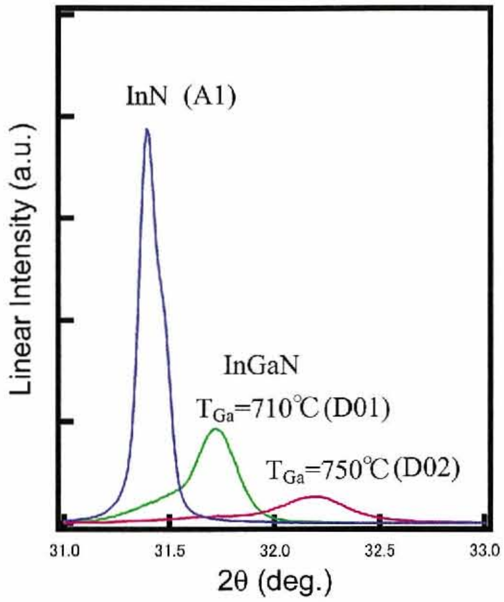


Fig. 3.7 InGaN の XRD の θ-2θ スキャンの結果.

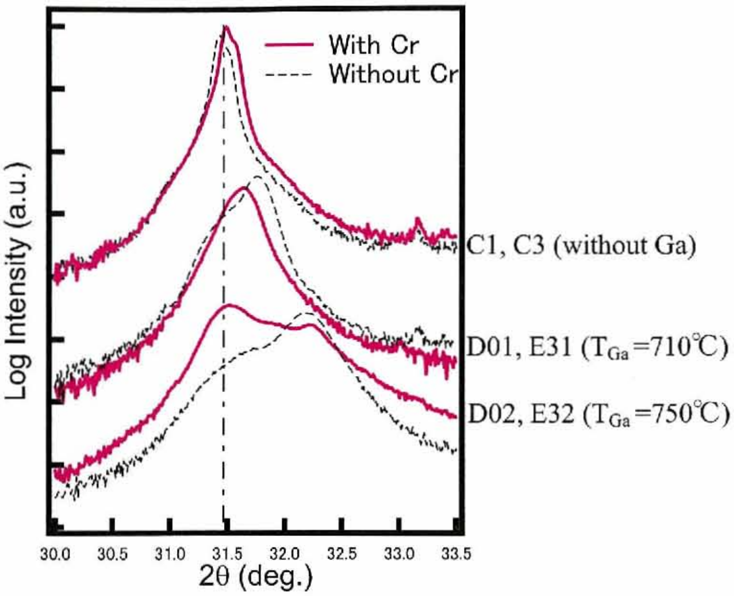


Fig. 3.8 (In,Ga,Cr)N の XRD の θ-2θ スキャンの結果.

3.1.2 Cr まわりの局所構造

作製した InCrN および(In,GaCr)N において、ドープした Cr 原子が結晶中のいかなるサイトを占め、どのような配位環境にあるかを検討することは、混晶半導体として機能を期待するうえで重要である。

はじめに、Cr 原子が InCrN および(In,Ga,Cr)N の In サイトに置換した場合における、非経験自己無撞着実空間多重散乱計算コードである FEFF[11)]を用いて Cr まわりの動径分布関数のシミュレーションを行った。計算に先立ち、ATOMS カードを用いて次に示すような 50 原子で構成したウルツ鉱構造の単位格子(unit cell)のモデルを作製した。

Model 1　Fig. 3.9(a)に示すようなウルツ鉱構造の InN の一つの In 原子を Cr 原子に置き換えた InCrN

Model 2-1, 2, 3　**Model 1** で作製した格子において、Cr 原子からの第二近接にある 12 個の In 原子のうち 4 つ、6 つ、8 つを Ga で置き換えた Fig. 3.9(b)に示すような(In,Ga,Cr)N

Model 3　ウルツ鉱構造の GaN の一つの Ga 原子を Cr 原子に置き換えた GaCrN

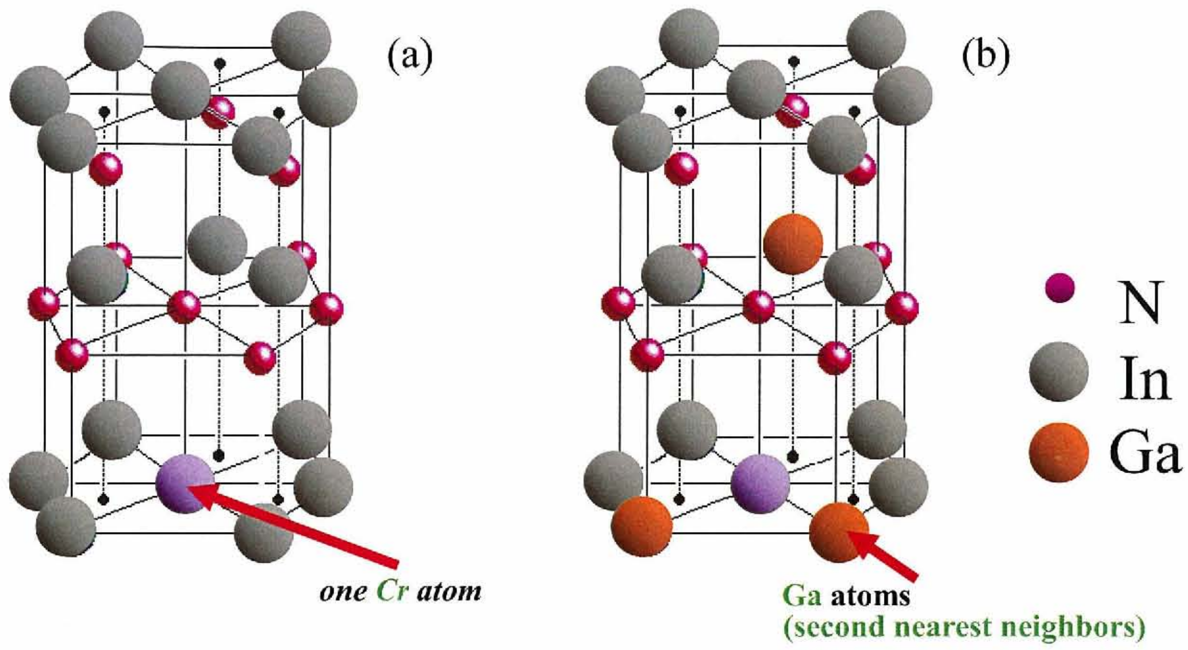


Fig. 3.9 (a) InCrN, (b) (In,Ga,Cr)N のモデルの概念図.

なお、モデルの作成において必要なパラメータである(In,Ga,Cr)N の格子定数は、ベガード則によって見積もった値を用いた。これらのモデルに対して FEFF でシミュレーションした Cr まわりの動径分布関数を Fig. 3.10 に示す。Fig. 3.10(a)の InCrN の動径分布関数において、第一近接の N および第二近接の In に起因しているとみられるピークが明確に現れている。またこれらピークは、より格子定数の小さい GaCrN の動径分布関数である Fig. 3.10(e)の第一近接と第二近接のピークよりも、Cr 原子から遠い位置へシフトしていることがわかる。この、

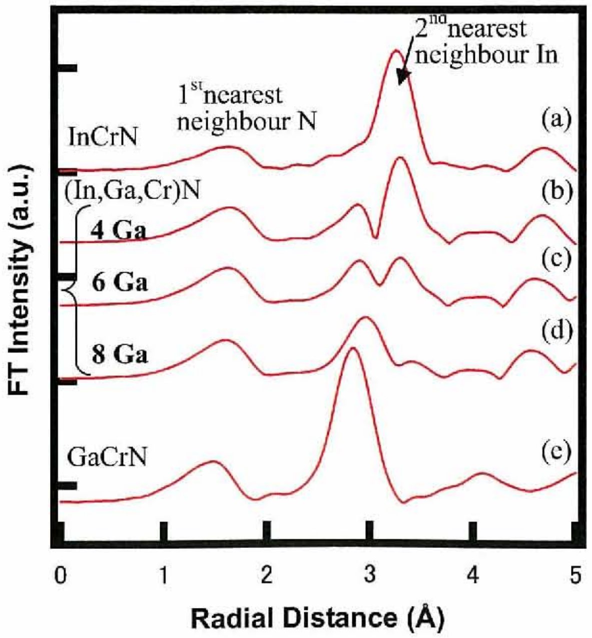


Fig. 3.10 各モデルに対する FEFF を用いた動径分布関数のシミュレーション.

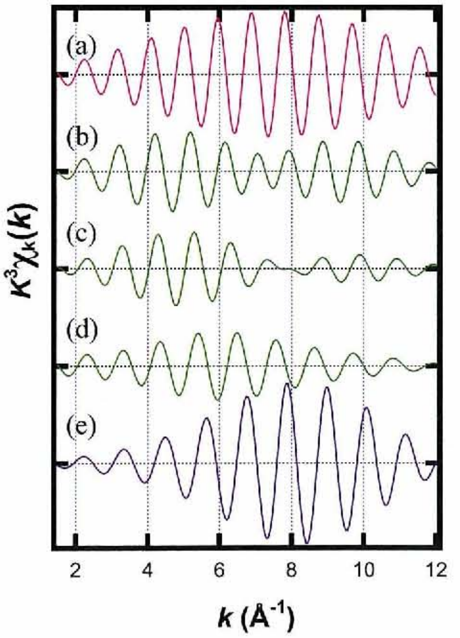


Fig. 3.11 Fig. 3.10 の第二近接のピークのみを抽出し、逆フーリエ変換した結果.

母体半導体の違いによる Cr 周りの局所構造への影響については 3.2.2 節にて詳述する。

次に、Model 2-1, 2, 3(Fig. 3.9(b))のように InCrN の Cr 原子からの第二近接の位置に Ga を置換させた Fig. 3.10(b) ~ (d)の場合をみると、第二近接原子からのピークは、置換する Ga 原子の数が増加するとともに減少してゆくことが観測できる。また、12 個の In 原子のうち 8 個を Ga 原子に置き換えた場合の Fig. 3.10(d)の第二近接からのピークはほぼ単一となり、InCrN の場合と GaCrN の場合の間に位置していることがわかる。これらの Ga のドープに伴う第二近接のピークの挙動を検討することを目的に、Fig. 3.10 の第二近接にウインドウ関数(Hanning 関数)を掛けて、これのみを抽出して逆フーリエ変換した結果を Fig. 3.11 に示す。Fig. 3.11(b) ~ (d)の $\chi_k(k)$ の振動は、Fig. 3.11(a)の InCrN や Fig.3.11(e)の GaCrN のものに比べて振動振幅は小さく、また二つの振動成分の混在による唸りもみられる。これは(In,Ga,Cr)N においては、位相因子や後方散乱因子の異なる Ga からの散乱と In からの散乱による二つの振動が重畳した結果であると考えられる。

Fig. 3.12 に、成長温度を 350℃として作製した InCrN および(In,Ga,Cr)N の各試料(C3, E31, E32)に対する、Cr の K 吸収端近傍の吸収スペクトルの高エネルギー側から抽出した XAFS 振動 $\chi(k)$ を示す。EXAFS 振動は k の値の増加とともに減衰することから、同図の縦軸は k^3 を乗じて $k^3\chi(k)$ として示した。

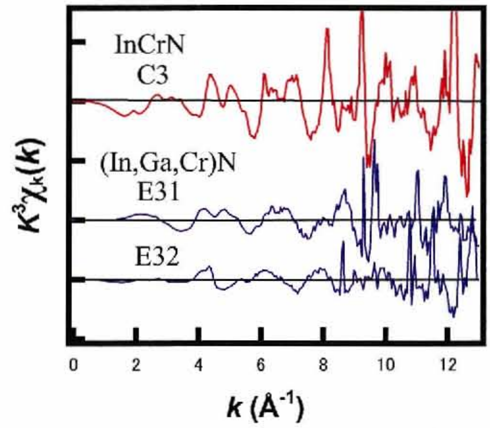


Fig. 3.12 InCrN および(In,Ga,Cr)N の試料からの XAFS 振動

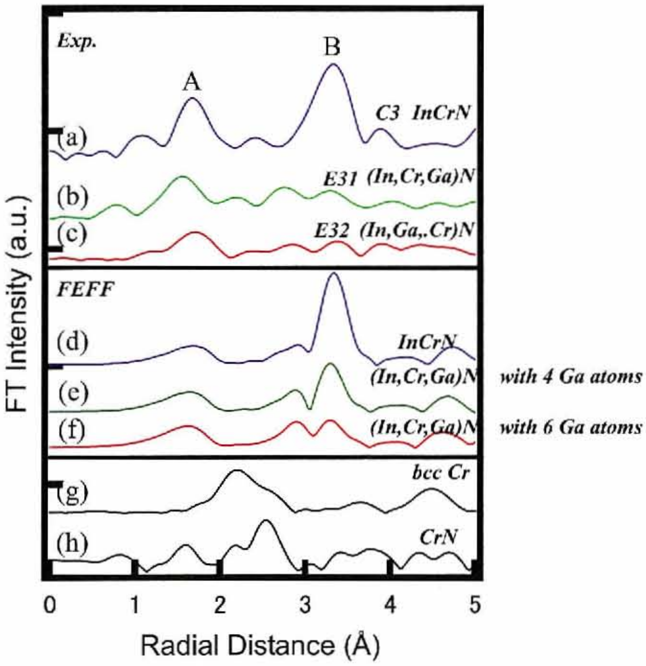


Fig. 3.13 InCrN および(In,Ga,Cr)N の試料の動径分布関数

Fig. 3.12 で示した 1.5 ~ 12 Å^{-1} の範囲の XAFS 振動 $\chi(k)$ をフーリエ変換し、それらの絶対値をとることによって得られた Cr 原子周りの動径分布関数を Fig. 3.13 に示す。また、同様にして得られた参照試料の bcc(body centered cubic)構造の Cr と NaCl 型 CrN の動径分布関数を Fig. 3.13 (g), (h)に、シミュレーション結果である Fig. 3.10 (a) ~ (c)を Fig. 3.13 (d) ~ (f)に再掲する。InCrN に対する XAFS 測定からの結果である Fig. 3.13(a)と、シミュレーション結果である Fig. 3.13(d)は、特に図中のピーク A とピーク B の動径距離が一致しており、Cr foil や NaCl 型 CrN

のピーク位置とは明らかに異なっている。これは、作製した InCrN の Cr 原子が In サイトを置換した位置にあることを示唆している。また、第二近接であるピーク B の強度は(In,Ga,Cr)N の試料に対する結果である Fig. 3.13(b), (c)で大きく減少しており、Ga ドープにともなうピーク B の減少の傾向も、FEFF によるシミュレーション結果(Fig. 3.13(e), (f))と類似している。この結果は、作製した(In,Ga,Cr)N の試料は、Fig. 3.9(b)のモデルで示したような新規四元混晶半導体となっている可能性を示唆するものである。

Fig. 3.14 に InCrN および(In,Ga,Cr)N の試料(B3, C3, E31, E32)と参照試料である NaCl 型 CrN、Cr_2N、Cr foil に対する Cr の *K* 吸収端近傍の XANES のスペクトルを示す。また、Cr が Ga サイトを置換していることを既に確認している h-GaCrN のスペクトルも Fig. 3.14(e)に併せて示す。

Fig. 3.14 の 5987 eV 近傍にみられるピーク α は、Cr の 1*s* 状態から 3*d* 状態への遷移を示している。同図(a)の、成長温度を 450℃として成長した InCrN の試料(B3)のスペクトル形状は、Fig. 3.14(f)の NaCl 型 CrN のスペクトル形状とほぼ一致している。これは、成長温度を 450℃として成長すると、試料における Cr 周りの配位環境が O_h 対称性を持ち、局所的に NaCl 型 CrN を形成することを示している。この結果は、3.1.1 で述べたとおり、成長温度を 450℃として InCrN を結晶成長すると結晶化しないことが、この NaCl 型 CrN の形成に起因することを確証するものであるといえる。これに対し、成長温度を 350℃として結晶成長した InCrN および(In,Ga,Cr)N に対する Fig. 3.14(b)~(d)は、NaCl 型 CrN のスペクトル形状とは全く異なり、Fig. 3.14(e)の Cr が Ga サイトを置換した h-GaCrN と類似したスペクトル形状を示している。特に重要な類似点は、ピーク α と β が明瞭に観測でき、これらのエネルギーがほぼ同一であることである。ピーク α は禁制の電気双極子遷移であることから、Cr 原子周りの配位環境が反転対称性をもつ O_h 対称性である場合には明確には観測されず、ウルツ鉱構造の C_{3v} 対称性である場合には反転対称性が無いために *d* 軌道に *p* 軌道が混成する余地を与え、禁制が一部解けて、この遷移が明確に観測されることとなる。実際に Fig. 3.14(b) ~ (d)ではこの遷移(ピーク α)が観測でき、これは成長温度を 350℃として作製した InCrN および(In,Ga,Cr)N における Cr 原子周りの局所構造が h-GaCrN の場合と同様の C_{6v} 対称性を持つことを示す結果であるといえる。すなわち、以上の XAFS 測定の結果は、最適成長条件下で成長した InCrN および(In,Ga,Cr)N の試料において、Cr 原子が InN および InGaN の In サイトを置換した位置に占め

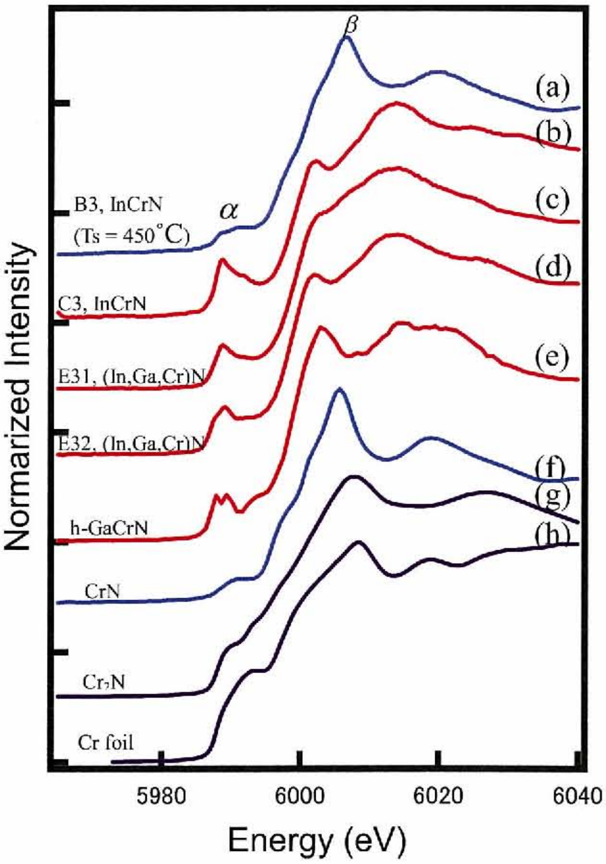


Fig. 3.14. 各試料の XANES スペクトル.

ていることを示すものである。

3.1.3 電気特性

Table 3.2 に、成長温度を 350℃として成長した InN および InCrN の室温でのホール測定の結果を示す。InN の抵抗率 ρ は 0.000452 Ωcm であり、Cr のドープによって高抵抗化してゆくことがわかる。抵抗率 ρ は、

$$\frac{1}{\rho} = en\mu \tag{3.2}$$

より移動度 μ とキャリア濃度 n に依存し、Table 1 の結果から Cr のドープによる高抵抗化は移動度が小さくなることに起因していると考えられる。すなわち、InN の移動度が 43.1 cm^2/Vsec であるのに対し、Cr 濃度が 0.8 %の InCrN では約 1/3 の 15.6 cm^2/Vsec となり、これは試料膜内を移動するキャリアの散乱が増加していることを示している。一方、キャリア濃度(n 型)は Cr の濃度には大きく依存せず、多少増加する程度となっている。

Table 3.2 InN および InCrN(350℃成長)のホール測定の結果

	Resistivity (Ωcm)	Mobility (cm^2/Vsec)	Carrier concentration (cm^{-3})
InN (C1)	**4.52×10^{-4}**	**43.1**	**3.2×10^{20}**
$In_{1-x}Cr_xN$ (C2) x = 0.003	**4.89×10^{-4}**	**32.0**	**4.0×10^{20}**
x = 0.008 (C3)	**9.63×10^{-4}**	**15.6**	**4.2×10^{20}**

3.1.4 光学特性

ここでは、作製した InCrN や(In,Ga,Cr)N のバンドギャップを見積もり、同材料系におけるバンドギャップエンジニアリングの可能性を論ずる。

直接遷移半導体における直接遷移による吸収係数 α は、伝導帯の底と価電子帯の頂上が放物線状であることを仮定すると、

$$\alpha \propto \frac{C^2}{\omega}\left(\hbar\omega - E_g\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.3}$$

と表すことができる。ここで、$\hbar\omega$ は光子のエネルギー、C は遷移の行列要素を含む定数、E_g はバンドギャップである。ここから、バンドギャップの値は α^2 のスペクトルにおける、$\alpha^2 = 0$ となる外挿点として求めることができる [12)]。この吸収係数 α のスペクトルは、分光光度計を用いて測定した透過スペクトル T と反射スペクトル R から、

$$T = \frac{(1-R)^2 \cdot \exp(-\alpha \cdot d)}{1-R^2 \cdot \exp(-2\alpha \cdot d)} \tag{3.4}$$

なる関係より求めることができる。ここで、d は試料の膜厚を表している。Fig. 3.15(a)に InN および InGaN の試料(A1, D01, D02)に対する $\alpha^2 d^2$ のスペクトルを、Fig. 3.15(b)に InCrN およ

び(In,Cr,Ga)N の試料(C3, E31, E32)に対する$\alpha^2 d^2$のスペクトルをそれぞれ示す。いずれも、Ga のドープによってバンドギャップが高エネルギー側へシフトしていることが確認できる。ここで、注意すべき点は Fig. 3.15(a)の InN のバンドギャップが 1.5 eV 程度と、本来の InN のバンドギャップの値とされている 0.64 eV[8])よりも大きな値をとっていることである。この原因としては、酸素の混入によるワイドギャップ化や高残留電子濃度による Burstein-Moss 効果が挙げられる[8])。Fig. 3.16 の実線・破線は Burstein-Moss 効果による見かけ上のバンドギャップ吸収端のキャリア濃度依存性を示している[13])。同図から、見かけ上のバンドギャップ吸収端は 10^{20} /cm^{3}を超えたあたりから劇的に増加していることがわかる。本研究の InN のキャリア濃度は Table 3.2 に示したとおり 3.2×10^{20} /cm^{3}であることから、本研究において InN のバンドギャップ吸収端の測定値がバンドギャップの真値よりも大きな値となったことの主因の一つは、この Burstein-Moss 効果によるものと考えている。

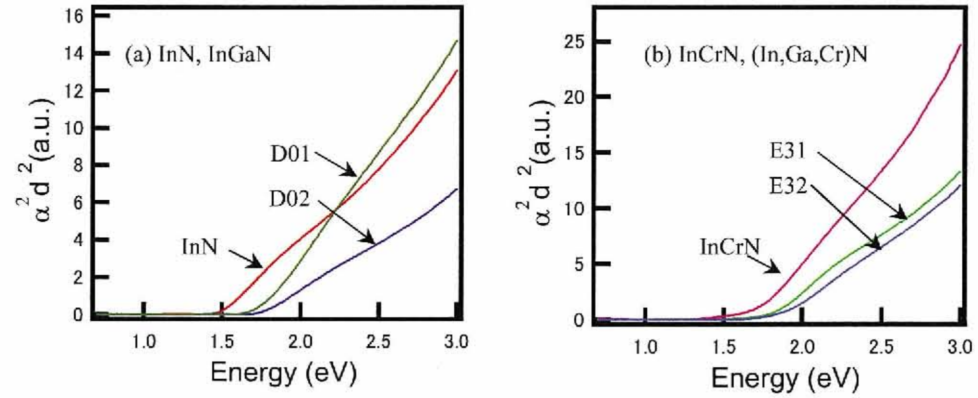


Fig. 3.15 透過・反射スペクトルから求めた吸収係数のエネルギー依存性.

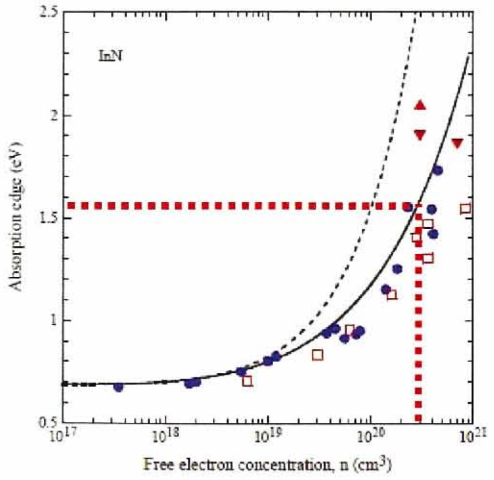


Fig. 3.16 Burstein -Moss 効果によるバンドギャップのキャリア濃度依存性.[13])

3.2 GaCrN, AlCrN, InCrN の相互比較

ここでは、最適条件下で作製し Cr がカチオンサイトを占めた混晶としての InCrN や AlCrN、GaCrN の局所構造と電子状態を比較検討する。

3.2.1 Cr 周りの局所構造

Fig. 3.17 に Cr 原子がカチオンサイトを置換したと考えられる AlCrN, InCrN および GaCrN の試料に対する、XAFS 測定から得られた Cr 原子まわりの動径分布関数をまとめて示す。同図内には参照試料である NaCl 型 CrN および Cr foil の結果も示している。これらの第一近接の窒素と第二近接のカチオンからのピークをそれぞれ抽出して逆フーリエ変換し、XAFS の公式

$$\chi(k)=\sum_i \frac{N_i}{kR_i^2}\left|f(k,\pi)\exp\left(-2\sigma^2k^2+\frac{2}{3}C_4k^4\right)\right|\exp\left(-\frac{2R_i}{\lambda_i}\right)\sin\left(2kR_i+\phi_i(k)-\frac{4}{3}C_3k^3\right) \tag{3.5}$$

によってカーブフィッティングして得られたパラメータを Table 3.3 に示す。ここで、N_i は配位数 N、R_i は原子間距離 R、$f(k,\pi)$ は後方散乱因子、σ はデバイワーラー(DW)因子、λ_i は平均自由行程(MF)、$\phi_i(k)$ は位相因子、C_n はキュムラントを表している。また、表中の R factor(R 因子)は XAFS 測定による XAFS 振動 $\chi_{\exp}$ と式(3.5)によって与えられる χ_{cal} とのフィッティングの尺度を表し、

$$R=\frac{\sum\left(k^3\chi_{\exp}-k^3\chi_{cal}\right)^2}{\sum\left(k^3\chi_{\exp}\right)^2} \tag{3.6}$$

によって与えられるものを用いた [14)]。

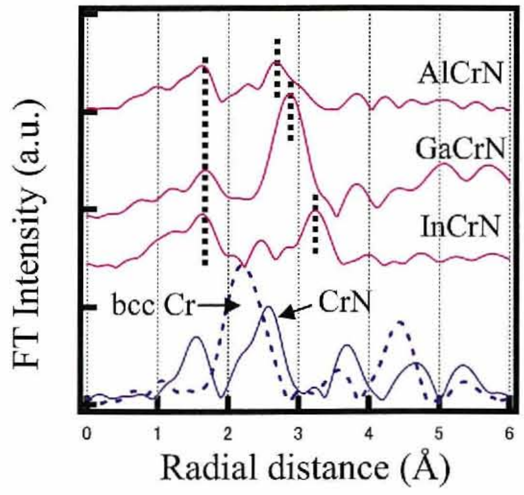


Fig. 3.17 XAFS 測定で得られた AlCrN, GaCrN および InCrN の Cr 周りの動径分布関数.

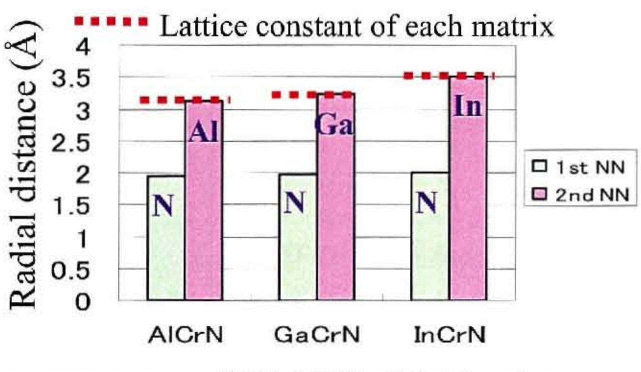


Fig. 3.18 Fig.3.17 の動径分布関数に対するカーブフィッティングで得られた AlCrN, GaCrN および InCrN における Cr 原子から第一近接・第二近接への動径距離. Table 3.3 をグラフ化したもの. なお、位相因子の影響により Fig. 3.17 のピーク位置よりも 0.2 Å 程度大きな値となっている. *NN: Nearest Neighbor.

Table 3.3 の結果は InCrN の第二近接の配位数 N の値が小さい値となっている他は、いずれもウルツ鉱構造において Cr がカチオンサイトを置換した各混晶として妥当な値となっていることがわかる。この式(3.5)による解析から得られた Cr 原子からの第一・第二近接原子の動径距離 R を棒グラフにまとめたものが Fig. 3.18 である。同図は、Cr 原子から第一近接の窒素原子への動径距離は母体材料が AlN や GaN, InN と異なっても大きな変化はなく、第二近接のカチオン原子への動径距離がそれぞれの母体材料のイオン半径・共有結合半径に依存し、格子定数に反映した値となっていることを示している。

Table 3.3 Fig. 3.17 の各ピークに対して XAFS の公式でカーブフィッティングすることによって得られらた最適フィッティングパラメータ.

From Cr	1st Nearest neighbor "N"					2nd Nearest Neighbor "III"				
	N	R	DW	MF	R factor	N	R	DW	MF	R factor
AlCrN	4.0	1.94	0.12	6.6	5.2	12	3.12	0.05	2.86	2.9
GaCrN	3.9	1.97	0.10	5.5	2.6	12	3.24	0.09	7.03	1.8
InCrN	4.0	2.01	0.08	6.2	2.8	2.6	3.50	0.07	8.80	3.4

3.2.2 Cr 周りの電子状態

Fig. 3.19 は、Cr 原子がカチオンサイトを占めていると考えられる AlCrN, GaCrN, (In,Ga,Cr)N, InCrN の試料の XANES のスペクトルを示している。同図の個別の材料に対する XANES スペクトルについては 3.1.2 にて詳述したが、ここではこれらの間の比較検討によって得た知見を述べる。

Fig. 3.19 において、AlCrN, GaCrN, InCrN および(In,Ga,Cr)N の全ての XANES スペクトルにおいて Cr の 1s から 3d への遷移であるピーク α が明確に観測されており、いずれの Cr 周りも同様の C_{3v} 対称性を反映した電子状態となっていることが窺える。一方、このピーク α は GaCrN に対しては 1.5 eV 程度分裂しているのに対し、InCrN ではシャープな形状の単一のピークとなっている。また、AlCrN に対しては、分裂は明確には観測できていないものの GaCrN と同程度にブロードなピークとなっており、分裂した二つの準位で構成されている可能性がある。このピーク α の分裂は Cr の 3d 準位の結晶場分裂を反映しており、GaCrN や AlCrN の場合の方

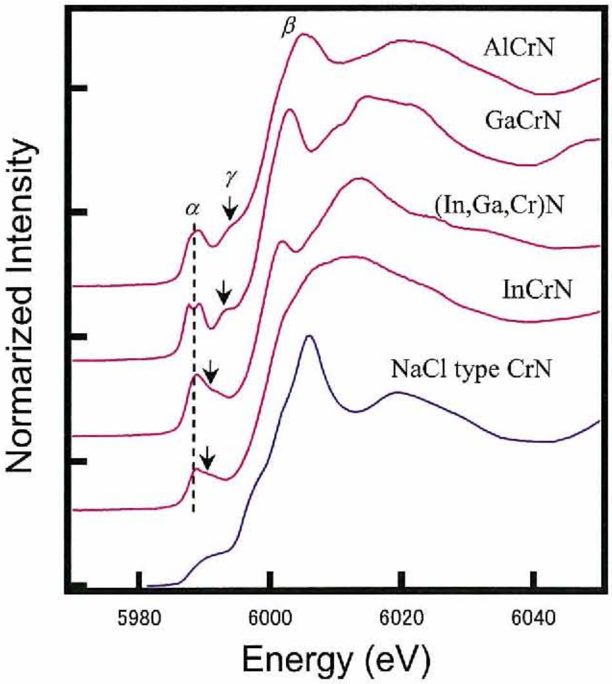


Fig. 3.19 AlCrN, GaCrN, (In,Ga,Cr)N および InCrN の各試料の Cr の K 吸収端近傍の XANES スペクトル.

が InCrN の場合よりもこの結晶場分裂が大きいことを示唆している。

ここで、Fig. 3.20 に Cr が N の四面体配位の結晶場中にある場合の Cr の 3d 準位の結晶場分裂・交換分裂の様子を示した模式図を示す。Cr の 5 重縮退した *d* 準位は、結晶場によって 3 重縮退した t_2 軌道と 2 重縮退した e 軌道に分裂する。されに、これらは交換分裂によってアップスピンの準位($t_{2\uparrow}$ および $e_{\uparrow}$)とダウンスピンの準位($t_{2\downarrow}$ および $e_{\downarrow}$)に分裂する。また Cr 原子が III 族原子の空孔 V_{III} に位置すると、空孔によって生成された N のダングリングボンド(N の 2*p* 準位)と Cr の 3*d* 準位の $t_{2\uparrow}$, $t_{2\downarrow}$ 軌道は強く混成し、結合軌道 $t_{2\uparrow}^{b}$, $t_{2\downarrow}^{b}$ と反結合軌道 $t_{2\uparrow}^{a}$, $t_{2\downarrow}^{a}$ に分裂する。この分裂した 3*d* 軌道に電子(スピン)を配置してゆくと $e_{\uparrow}$ 軌道までは電子が占有した状態となり、このことから Fig. 3.19 のピーク α の分裂した二つのピークは、$t_{2\uparrow}^{a}$ か $e_{\downarrow}$ もしくは $t_{2\downarrow}^{a}$ のいずれかへの準位の遷移によるものと考えられる。

Yoshida らの第一原理計算 [15]による InMnN, GaMnN, AlMnN の状態密度の計算結果を Fig. 3.21 に示す。同図の $e_{\downarrow}$ と $t_{2\downarrow}^{a}$ の分裂幅は、InMnN で最も小さく GaMnN、AlMnN で大きくなっていることが確認できる。これは、Fig. 3.19 のピーク α の分裂の傾向と一致しており、InCrN における Cr 原子の受ける結晶場の弱さに起因するものと考えられる。すなわち、ピーク α の分裂が結晶場に依存した変化を示すことから、この分裂した 2 つのピークの起源は $e_{\downarrow}$ と $t_{2\downarrow}^{a}$ への遷移と考える。

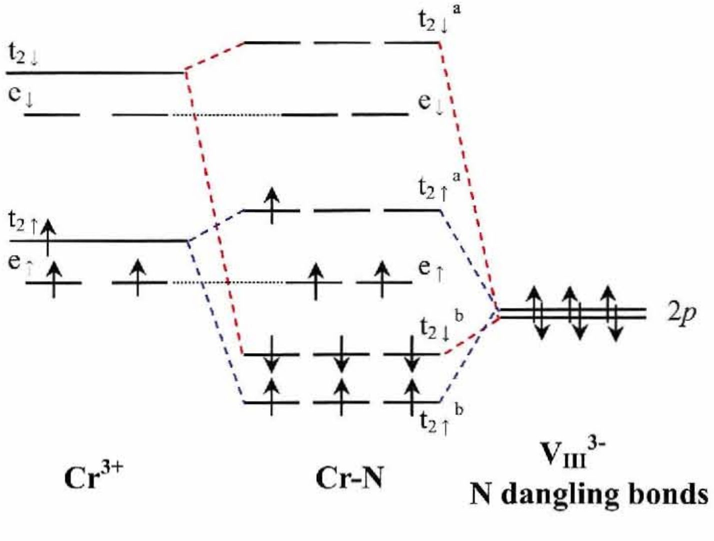


Fig. 3.20 四面体配位中の Cr の *d* 準位の結晶場分裂.

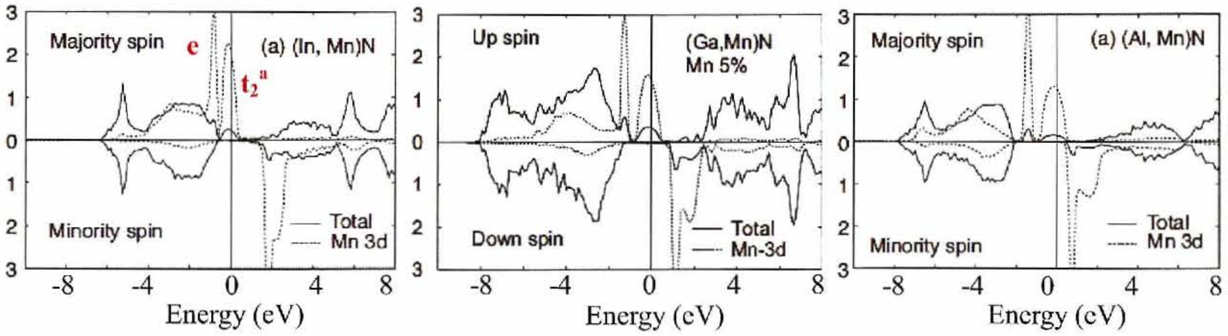


Fig. 3.21 第一原理計算によって求められた InMnN, GaMnN, AlMnN の状態密度.

Fig.3.19 においてこの他に興味深い点は、AlCrN, GaCrN, (In,Ga,Cr)N, InCrN と母体材料が変化してゆくに従って、矢印で示したようにピークγが低エネルギー側にシフトしてゆき、ピークαに近づいてゆくことである。ピークγは、その強度が小さいことやピークαとのエネルギー差から、電気双極子遷移としては禁制である Cr の 1*s* 状態から Cr の 4*s* 軌道が N の 2*s* 軌道と混成してできる反結合軌道 a_1^a への遷移であると考えられる(N の 2*p* 軌道の成分も含んでいる可能性がある)。AlN, GaN, InN のイオン性はそれぞれ 0.449, 0.500, 0.578 であることから [16)]、共有結合性が AlN で最も大きく GaN, InN と小さくなってゆく。すなわち、Cr の 4s 軌道と近接する軌道とのオーバーラップが AlN で最も大きいため軌道間の相互作用が強くなり、結合軌道 a_1^b と反結合軌道 a_1^a の間の分裂の度合いが最も大きくなる。これに対し GaN、InN と分裂の度合いが小さくなってゆくために、ピークγがこれに伴って低エネルギー側にシフトしてゆくものと考えられる。

ここで、Fig. 3.21 の状態密度計算で示された結果から、バンドギャップと Mn の 3*d* 準位の $t_{2\uparrow}^a$ 軌道との位置関係をみると、InMnN, GaMnN, AlMnN ともに Cr の 3*d* 準位($t_{2\uparrow}^a$)はバンドギャップ中にあるように見て取れる。しかし、同計算結果において GaN のバンドギャップの~ 3.4 eV はほぼ反映しているといえるが、InN の同図におけるバンドギャップの値の~ 2 eV は、実験的に求められたバンドギャップの真値の 0.64 eV とは大きくかけ離れており、実際の Cr の *d* 準位と InN のバンドギャップとの位置関係は、実験的・理論的にさらなる追究が必要であるといえる。実際に GaCrN の場合は、Cr の *d* 準位がバンドギャップ中に局在しており、その局在した準位間での二重交換相互作用であることが 1.1.4(1), (2)でも述べた通り理論的・実験的に示されつつあるのに対し、InCrN の場合は 1.1.4(3)で述べたようにキャリア濃度とともに強磁性状態が増大してキャリア誘起磁性と結論付ける実験的報告もあり、バンドギャップエンジニアリングがバンドギャップと *d* 準位との位置関係と強磁性のメカニズムを制御し得る可能性があるものと考える。

3.3 まとめ

第 3 章では六方晶の III 族窒化物希薄磁性半導体に関する結晶成長と物性に関して論じ、以下のような結論を得た。

・ (In,Ga,Cr)N の結晶成長について

ECR-MBE 法で InCrN の結晶成長を行い、成長温度が 450℃の場合には Cr のドープによって InCrN の結晶化が阻害され、In ドロップレットと NaCl 型 CrN に相分離することがわかった。これに対し、原料供給比 V/III 比を大きくし、成長温度を 350℃とすることによって Cr 濃度が 2 %の InCrN の作製を可能にした。また、XAFS による局所構造解析より、最適条件下で作製した InCrN において Cr が In サイトを置換していることを示した。また、新規四元混晶半導体である高 In 組成(In,Ga,Cr)N の作製を行い、In 組成でバンドギャップを変調させることに成功した。

・ InCrN, GaCrN, AlCrN の相互の比較を通じて

InCrN, GaCrN および AlCrN の Cr 周りの局所構造を XAFS 測定によって調べ、Cr 原子から第一近接の窒素への動径距離は母体材料に大きくは変化せず、第二近接のカチオン原子の動径距離は母体材料の格子定数に従って大きく変化していることを示した。また、XANES スペクトルより Cr の d 準位の結晶場分裂を観測し、この分裂の大きさが母体材料で大きく依存していることを明らかとした。また、この分裂は Sato らが第一原理計算で求めた状態密度と対応していることを示した。

第3章　参考文献

1) P. P. Chen, H. Makino, J. J. Kim, T. Yao, J. Cryst. Growth **251** (2003) 331.

2) P. P. Chen, H. Makino, T. Yao, J. Cryst. Growth **269** (2004) 66.

3) P. A. Anderson, R. J. Kinsey, S. M. Durbin, A. Markwitz, V. J. Kennedy, A. Asadov, W. Gao and R. J. Reeves, J. Appl. Phys. **98** (2005) 043903.

4) R. J. Kinsey, P. A. Anderson, Z. Liu, S. Ringer and S. M. Durbin, Current Appl. Phys. **6** (2006) 579.

5) R. Rajaram and A. Ney, G. Solomona, J. S. Harris, R. F. C. Farrow and S. S. P. Parkin, Appl. Phys. Lett. **87** (2006) 172511.

6) R. Rajaram, A. Ney, R. F. C. Farrow, S. S. P. Parkin, G. S. Solomon, and J. S. Harris, Jr., J. Vac Sci. Technol **B24** (2006) 1644.

7) A. Ney, R. Rajaram, E. Arenholz, J. S. Harris Jr., M. Samant, R. F. C. Farrow, S. S. P. Parkin, Magn. Magn. Mater. **300** (2006) 7.

8) 高橋 清, 長谷川文夫, 吉川明彦, 「ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス」森北出版 (2006) 361, 375-376.

9) T. Kondo, J. Hayafuji, A. Oiwa, H. Munekata, Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L851.

10) A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, M.-S. Shin and M. Skowronski, Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 2115.

11) The FEFF Project, FEFF8 マニュアル (2006) 5-7.

12) 河東田 隆, 「半導体評価技術」 産業図書 (1989) 117.

13) J. Wu and W. Walukiewicz, Superlattice and Microstructure **34** (2003) 63.

14) 理学電機株式会社, XAFS 解析ソフトウェア REX2000 取り扱い説明書 1-10.

15) K. Sato, P. H. Dederichs, and H. Yoshida, J. Phys. Soc. Jpn **76** (2007) 024717.

16) 赤崎勇 「III 族窒化物半導体」培風館 (1999) 12.

第4章　立方晶 GaCrN の創製とその物性

GaN は安定相であるウルツ鉱型構造と、準安定相である閃亜鉛鉱型構造の2種の結晶構造をとり得る。サファイヤ基板上における GaN および GaCrN の結晶成長はこのうち前者のウルツ鉱構造での成長を期待するものである。しかし、我々のグループにおいてこの研究を進めている過程で、Cr のドープによって閃亜鉛鉱型構造への相転移が起こり得ることが明らかとなった[1]。これについて 4.1 で論ずる。このような背景から、本研究では意図的に閃亜鉛鉱型の GaN(cubic GaN: c-GaN)を作製し、これに Cr をドープすることによって閃亜鉛鉱型の GaCrN(cubic GaCrN: c-GaCrN)の結晶成長を試みた。閃亜鉛鉱型(立方晶)構造をもつ結晶は、ウルツ鉱構造をもつ結晶に比べて対称性が良いためにキャリアに対する散乱が低い点や、ドーピング特性が良い点、さらに発光デバイスへの加工の際に必要な劈開性に優れている点などの利点が期待できる[2]。

また、前述の Cr のドープが立方晶の混入を促進することを考慮に入れると、c-GaN は準安定相であるために安定相である六方晶の混入が起こり、完全結晶の c-GaN が得難いとされていることに対しても、本研究はより六方晶の混入の少ない高品質な立方晶 GaCrN を作製することにおいて有利に働くものと考えられる。

1.1.4 で述べた通り、c-GaN をベースとした DMS の研究については、Mn をドープした系でいくつか実験的研究の報告例がある[3-5]。しかし、立方晶系での Cr をドープした c-GaN の報告は、これまで我々のグループ[6]からのもの以外に無いことから、4.2 および 4.3 ではまず新規 III 族窒化物希薄磁性半導体である c-GaCrN の創製のための Fig. 1.21 の要素技術の根本部分である、立方晶系での結晶成長や Cr のドーピング特性、Cr 原子が Ga 原子を置換した混晶としての立方晶 GaCrN の作製に関して論ずる。そのうえで、1.2.2 で示した①の Cr 原子の固溶度の改善と、④の成長条件による相分離状態に関する検討を行い、これらと磁化特性との関係について 4.4 で論ずる。

4.1 Al_2O_3(0001)基板上 GaCrN における立方晶の導入

Fig. 4.1 に、本研究にて ECR-MBE 法で Al_2O_3(0001)基板上に作製した GaN および GaCrN に対するフォトルミネッセンス(PL)測定で得られたスペクトルを示す。同図の GaN の試料からは室温で 3.41 eV(77 K で 3.47 eV)にみられる六方晶 GaN(h-GaN)のバンド端近傍の自由励起子からの発光のみを観測しているのに対し、Cr をドープした GaCrN からは 3.23 eV にピークを持つ新しい発光(図中に矢印で示した)がみられる。また、この発光は 77 K で 3.29 eV へと高エネルギー側でシフトしていることも Fig. 4.1(b)から確認できる。この Cr をドープすることによって出現する新しいピーク位置の発光は、同じく ECR-MBE 法で Al_2O_3(0001)基板上に作製した GaCrN で Hashimoto ら[7]が既に観測しており、ピーク位置が Varshni の式に従うことを示している。また、Shanthi ら[8]は同試料に対する TEM 像(Fig. 4.2)から、この発光が立方晶の GaCrN(c-GaCrN)に起源する発光であることを報告している。これをもとに Fig. 4.1 の結果を再考すると、Al_2O_3(0001)基板上において ECR-MBE 法で GaN に Cr をドープすることにより、

六方晶から立方晶へ相転移することを結論付けることができる。以下にこの相転移の起源と応用性を検討する。

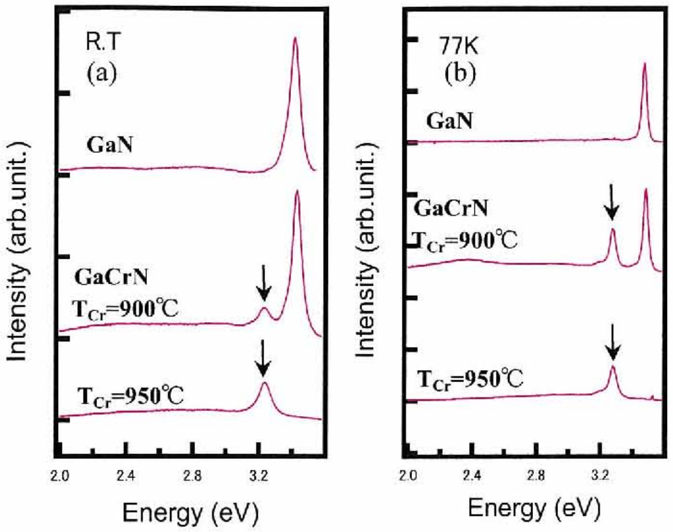


Fig. 4.1 本研究において ECR-MBE 法で作製した Al_2O_3(0001)基板上 GaN および GaCrN の PL スペクトル.

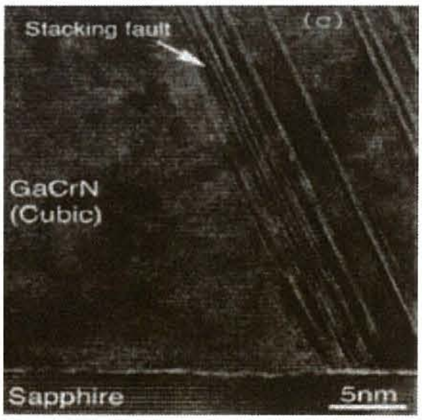
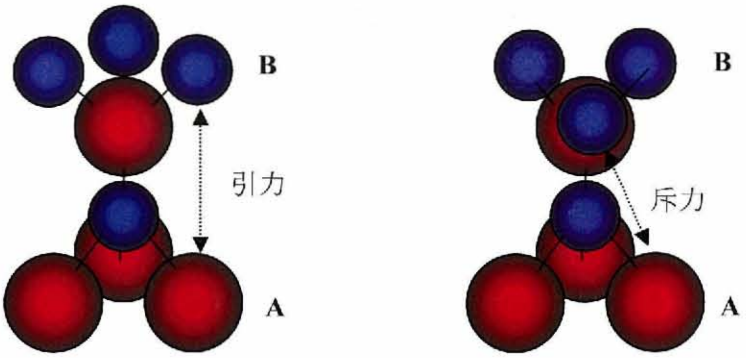


Fig. 4.2 ECR-MBE 法で作製された Al_2O_3(0001)基板上 GaCrN の TEM 像.

h-GaN(0001)と c-GaN(111)は、面内方向の構造がほぼ等価であるため、これらのいずれが Al_2O_3(0001)基板上に結晶成長してもエピタキシャル関係としては妥当である。しかし、c-GaN が準安定相であるのに対し、h-GaN が安定相であるために通常は h-GaN(0001)が成長することとなる。ここから、Cr のドープが立方晶への相転移を促進することの起源の追究には、Cr が立方晶をエネルギー的に安定化させ、すなわち ABAB・・・なる積層関係が ABCABC・・・の積層関係へ転移しやすくなる傾向にあることを示す必要があるといえる。

結晶構造はイオン性(ionicity)を反映する傾向にあることが知られており、イオン性が低い順に閃亜鉛鉱構造(Fig. 4.3(b))、ウルツ鉱構造(Fig. 4.3(a))、NaCl 型構造となる傾向にある。これは、Fig. 4.3(a)が Fig. 4.3(b)よりもイオン性が高くて原子 A と原子 B の間に引力が働くために、Fig. 4.3(a)がウルツ鉱構造となり、原子 A, B 間に斥力の働く Fig. 4.3(b)が閃亜鉛鉱構造となることと対応している。例えば、イオン性が 0.31 の GaAs は閃亜鉛鉱構造をとり、0.50 の GaN がウルツ鉱構造を安定相としていることも、この傾向に従っている。一方、イオン性は化合物を構成する二つの原子の電気陰性度の差に依存し、電気陰性度の差が大きい方がイオン性が高いこととなる。ここで、Ga と N の電気陰性度はそれぞれ 1.81 と 3.04 である。これに対し Cr の電気陰性度は 1.66 であることから、GaN において Ga が Cr に一部置き換わった GaCrN の場合、電気陰性度の差は大きくなる。すなわちこれはイオン性が大きくなることを意味し、前述のイオン性と結晶構造の関係から考えれば、ウルツ鉱構造であった GaN は Cr のドープによって NaCl 型側に遷移する傾向にあることとなる。これは Cr と N が 1:1 で結合した CrN の安定構造が NaCl 型の CrN であることから考えてもこのことは妥当である。しかし、これは前述の Cr をドープすることによって GaN が閃亜鉛鉱構造へ相転移した実験結果とは逆の結論となり、イオン性の観点からはこの実験結果を説明することはできないことがいえる。



(a) ウルツ鉱構造　　(b) 閃亜鉛鉱構造

Fig. 4.3 イオン性に基づく閃亜鉛鉱構造とウルツ鉱構造の説明.

近年、Mn を GaN へドープした系でも六方晶から立方晶への相転移が実験的に観測されており [9]、遷移金属をドープした場合における構造の変化について、その第一原理計算を用いて理論付けをした研究もいくつか報告されるようになってきた [10, 11]。そのさきがけとなった報告が、Dalpian らが 2004 年に発表した、ホールを介した立方晶 GaN の安定化をモデル化した論文 [10]であるといえる。これは、Fig. 4.4(a)に示す通り、半導体に遷移金属をドープしてこれによって生成される 3*d* 不純物準位が価電子帯の頂上よりも低い位置にある場合、閃亜鉛鉱構造の価電子帯の頂上と遷移金属の形成する 3*d* 不純物準位の間に働く *p-d* 斥力がウルツ鉱構造での *p-d* 斥力よりも大きいことから、閃亜鉛鉱構造の価電子帯の頂上の方がより高く(ホールに対してはエネルギー的に低い位置)に位置することとなる。これにより、閃亜鉛鉱構造での価電子帯の頂上でのホールの生成エネルギーが、ウルツ鉱構造でのエネルギーよりも低下することとなり、すなわち閃亜鉛鉱構造が安定化するというモデルである。このモデルは、3*d* 不純物準位がバンドギャップ中に存在する場合にも Fig. 4.4(b)に示された通り適用できる。この場合には、閃亜鉛鉱構造の場合の 3*d* 準位がウルツ鉱構造の場合よりも高い位置に来ることとなり、ここでのホールの生成が閃亜鉛鉱構造の場合で安定することとなる。同グループでは、このモデルを基に GaN に Cu, Mn, Zn, Mg をドープした場合の構造の安定性(ウルツ鉱構造をとる場合と閃亜鉛鉱構造をとる場合のエネルギーの差)の第一原理計算を行い、Cu, Mn, Zn をドープした場合に閃亜鉛鉱構造の方が安定化し、Mg をドープした場合にはウルツ鉱構造で安定化するという結果を得た。これはアクセプターを形成する 3*d* 準位を持つ遷移金属を GaN にドープした場合に、このモデルが適用できることを示唆している。なお Cr を GaN にドープした場合にも、3*d* 不純物準位が深いアクセプター準位を形成するとされている [12]ことから、このモデルで説明できることが考えられる。

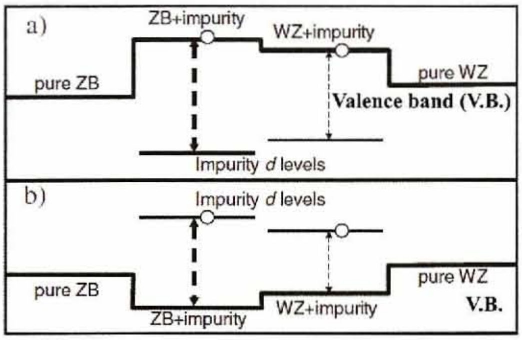


Fig. 4.4 ホールを介した閃亜鉛鉱構造の安定化のモデル. (a)は価電子帯が 3d 不純物準位よりも低い位置にある場合で、(b)は 3d 不純物準位がバンドギャップ中にある場合を示している.[10]

Choi ら[11]は GaN に Mn をドープした系での第一原理計算で、Fig. 4.5 に示す通り Mn の濃度が 20 ~ 30 %程度を超えると六方晶よりも立方晶の方が安定することを示し、この結果の考察で前述の Dalpian らのモデルを支持している。また、GaN において Mn は表面偏析しやすくサーファクタントとして働いて、結晶成長中において成長表面での Mn の濃度が臨界濃度を保持している状態であれば、GaN は閃亜鉛鉱構造を持続した状態で結晶成長が進むことも示している。Cr が GaN の成長においてサーファクタントとして働いているか否かを実験的に確かめることは難しいが、後に示す Fig. 4.17 の c-GaCrN の試料に対する SIMS 測定による Cr の深さ方向プロフィールを見ると、特に Ga-rich 条件下で成長した場合に Cr 原子の GaCrN 層外への拡散が見られており、この結果は Cr の偏析しやすさを示唆しているものと考える。

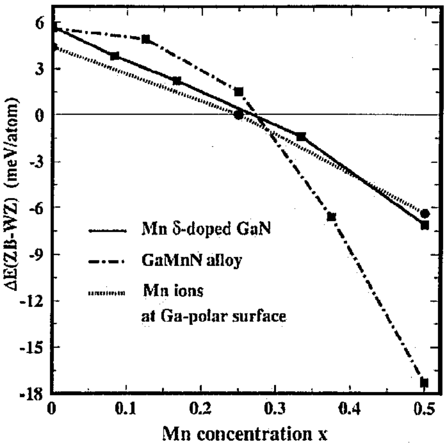


Fig. 4.5 閃亜鉛鉱構造をとる場合とウルツ鉱構造をとる場合のエネルギー差の Mn 濃度依存性.[11]

c-GaN は h-GaN よりも対称性が良く、そのためにデバイスへの応用に適していることが知られている。上述のように Cr などの遷移金属を準安定の c-GaN にドープすることでこれを安定化できるならば、これは h-GaN の混入により単結晶を得ることが難しいとされる c-GaN の作製に対しても有利に働くものと考える。すなわち、GaAs 基板や MgO 基板などの立方晶のエピタキシャル成長をし得る基板を用いて意図的に c-GaN を作製し、これに Cr をドープすることでより単相に近い c-GaN が得られることが考えられる。この c-GaCrN の作製と、希薄磁性半導体としての可能性を 4.2 以降にて詳述する。

4.2 MgO(001)基板上における c-GaN の結晶成長とその物性

本節では、c-GaCrN の作製のベースとなる、本研究での c-GaN の結晶成長とその物性について簡潔に述べる。

c-GaN をエピタキシャル成長させる際に一般的に用いられている基板には主に Si, GaAs, GaP, 3C-SiC などであり、格子定数はそれぞれ 5.43 Å, 5.65 Å, 5.45 Å, 4.36 Å[2]となっている。これに対して c-GaN の格子定数は 4.51 Å[2]であることから、これらの基板のうち最も格子不整合の小さいものは 3C-SiC であることがいえる。しかし、バルクでの成長技術が成熟している点や安価な点では Si 基板や GaAs 基板、GaP 基板が有利であり、そのために例えば Si 基板に対しては炭化による表面層での 3C-SiC の形成[13]、GaAs 基板に対しては窒化による表面層での GaN の形成[14]などの前処理を行って、20%以上もの格子不整合を緩和することにより良質な c-GaN の結晶成長を行った例が数多く報告されている。本研究では、以上で述べた基板と比較すれば研究例の少ない MgO 基板の(001)面を用いて c-GaN および c-GaCrN の作製を試みた。

II-IV 族の化合物結晶である MgO 基板は NaCl 構造で、格子定数は 4.216 Å[2]である。c-GaN との格子不整合度は、

$$\Delta a / a = \frac{a_e - a_s}{a_s} \tag{4.1}$$

によって与えられ（a_e と a_s はそれぞれエピタキシャル層と基板の格子定数）7.0 %となる。この値は3.4 %となる3C-SiCに比べれば格子不整合は大きいが、16 %以上となるこの他のSi, GaAs, GaPの各基板と比較すれば小さい値となっている。この他にMgOを基板として用いることで有利な点を挙げると、耐熱性に優れているために高温成長が可能なことや3C-SiCと比較すれば安価なことであり、逆に不利な点としては絶縁性の基板であるために試料の裏面から電極をとることができず[2]、発光素子への応用の際には工夫が必要となることなどが挙げられる。また、MgOとc-GaNの熱膨張係数はそれぞれ10.5×10^{-6}/K[2]、5.5×10^{-6}/K[15]とその差が大きいことから、成長後に降温する際にエピ膜にクラックが発生する可能性も考えられる。MgO基板上にGaNを作製した報告例を挙げると、1993年にPowellら[16]が窒素源としてN_2^+を用いたMBE法で作製し、ωスキャンの半値幅が28 minなる値の結晶性のc-GaNを得ているほか、2004年に多田らがRF-MBE法でh-GaNの混入率が1 %程度の高品質なc-GaNの試料を作製しており、同グループでは3C-SiC基板上に成長したものよりもh-GaNの混入率が少ないことを報告している[17]。

試料は2.1.2で述べたような有機洗浄後、超高真空中でサーマルクリーニングを行ったMgO(001)基板上に、低温バッファー層を基板温度540℃で150秒間(約10 nm)堆積し、700℃まで昇温させたのち200~300 nmのGaNを結晶成長させることによって作製した。ここで、Gaのフラックス量は1.9×10^{-7} Torr、N流量は1 sccm、プラズマ放電源にはRFを用い、その出力を140 Wとした。

Fig.4.6にMgO(001)基板に対して[100]および[110]方向からそれぞれ電子線を入射した場合と、GaNの各成長過程においてこれらと同じ方向に電子線を入射した場合のRHEEDパターンを示す。Fig. 4.6(a)とFig. 4.6(b)~(e)を比較すると、$[001]_{GaN}$ // $[001]_{MgO}$, $[110]_{GaN}$ // $[110]_{MgO}$なるエピタキシャル関係でMgO基板上にGaNが成長したと考えられる。また、低温バッファー層の堆積後に700 ℃まで昇温しGaNを成長する直前のRHEEDパターンは、Fig.4.6 (c)に示すとおり透過スポットのパターンを示していたが、700℃でのGaNの成長が進むにつれてこれらのスポットの間にストリークパターンが現れ、成長終了後にはこのストリークパターンの方がスポットパターンより支配的になっていることがわかる。これは、低温バッファー層によって3次元の成長核が生じてこの上にVolmer-Weber型でGaNが成長してゆき、成長が進むにつれてグレインが成長膜の面内方向に広がりをもってゆくことを示唆している。

なお電子線を入射する方向を、面内に90°ずつ回転して[-110], [-1-10], [1-10]方向とした場合にも、成長初期から成長終了後までFig. 4.6と同様のパターンを示していた。これは、成長方向を軸とした4回対称系の結晶、すなわち立方晶系の(001)面を膜面としたGaNの結晶の成長が進んでいることを示している。以上で述べたようなc-GaN成長時のRHEEDパターンから得られた知見は、Fig. 4.7に示すAFMによる表面形状の観察結果とも対応している。

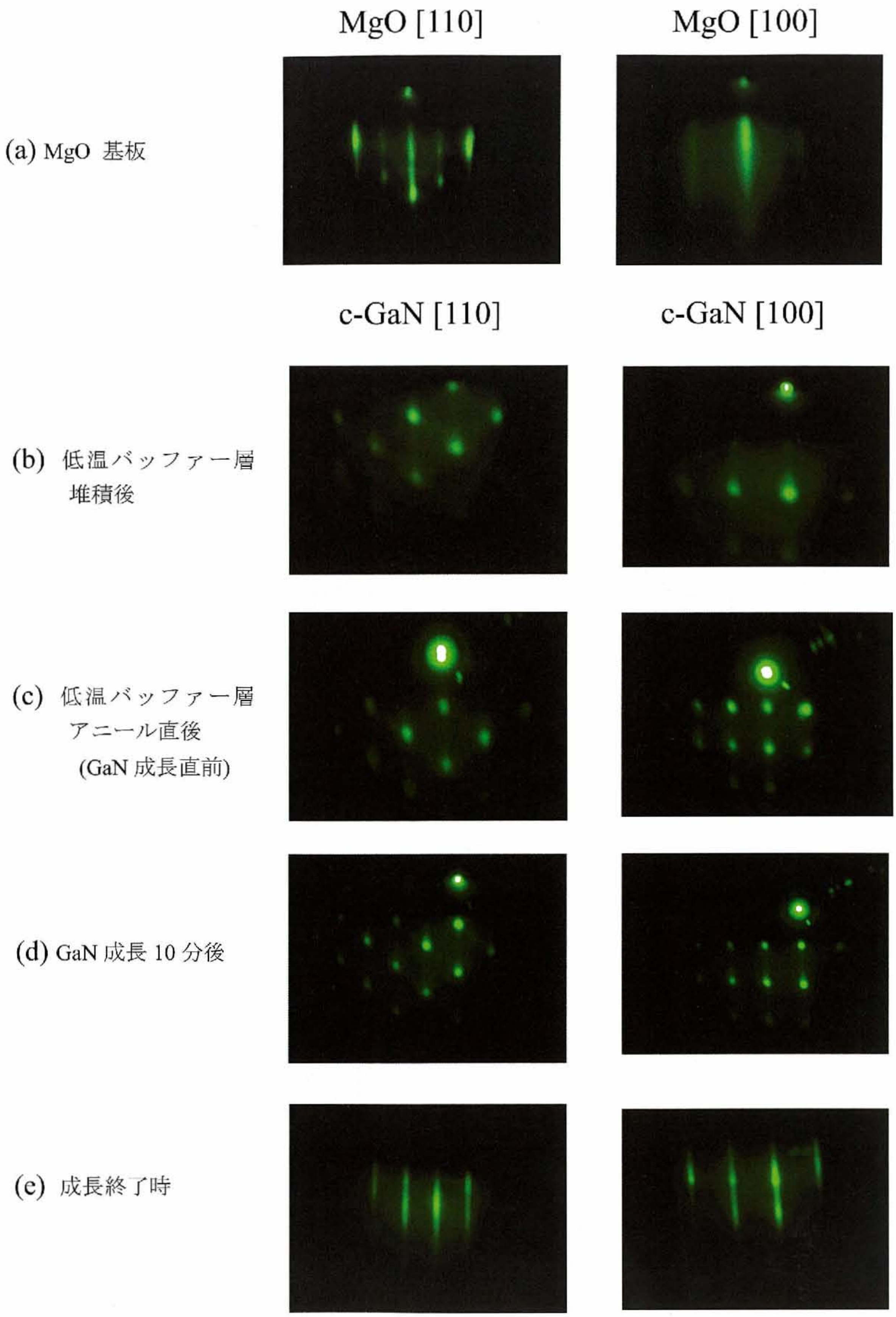


Fig.4.6 MgO(001)基板およびその上に作製した GaN の各成長過程における RHEED パターン.

Fig.4.7 に MgO(001)基板上に作製した GaN の AFM による表面モフォロジーを示す。RMS 値は 4.6 nm と Al_2O_3 上に作製した GaN に比べて荒く、同図において明瞭な 2 もしくは 4 回対称形のグレインが形成されていることが確認できる。また、同図から、これらの方形グレインの成長軸[001]に対する 4 つの側面は、c-GaN の劈開面である(110), (-110), (-1-10), (1-10)の各面に対応していることが観察された。

Fig.4.8 に上記とおり作製した GaN の XRD の θ-2θ 法による回折パターンを示す。同図から明確に c-GaN(002)のピークを確認することができ、これは MgO(001)基板上に c-GaN(001)がエピタキシャル成長していることを示している。しかし同時に 34.4° にみられる c-GaN(111)もしくは h-GaN(0002)のピークも確認された。

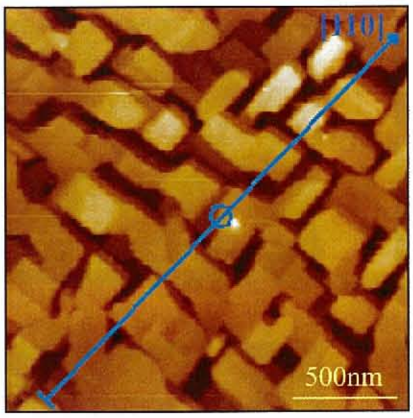


Fig.4.7 MgO(001)基板上に成長した GaN の AFM 像.

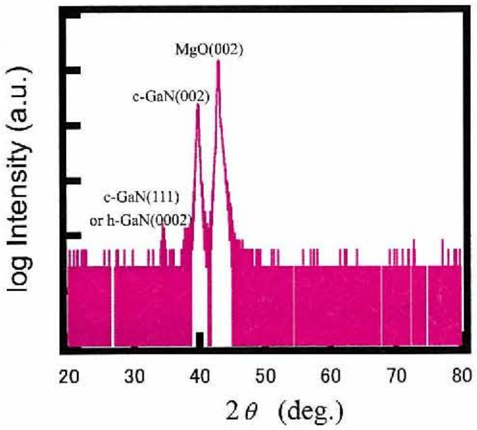


Fig.4.8 MgO(001)基板上 GaN の XRD の θ-2θ スキャン.

Fig. 4.9 に XRD による非対称反射領域での逆格子マッピングを示す。同図の横軸 Q_x は逆格子空間における a*軸方向、縦軸 Q_y は c*軸方向を表しており、これらは

$$Q_x = \frac{2}{\lambda}\sin\theta\cos(\omega-\theta) \qquad (4.2)$$

$$Q_y = \frac{2}{\lambda}\sin\theta\sin(\omega-\theta) \qquad (4.3)$$

で定義され、その単位を逆格子単位 rlu としている。

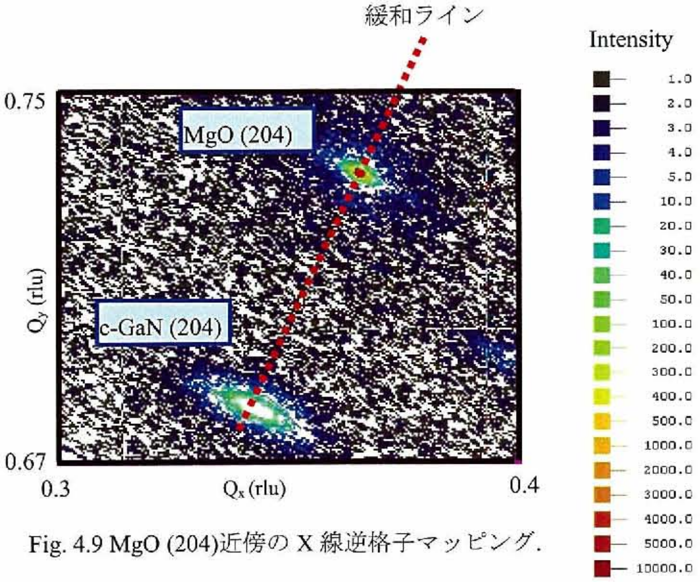


Fig. 4.9 MgO (204)近傍の X 線逆格子マッピング.

図中で、MgO(204)のピークと c-GaN(204)のピークを観測し、同図からも MgO(001)基板上に c-GaN(001)がエピタキシャル成長していることが確認できる。また、両ピークが緩和ライン(外挿すると原点を通る直線)上にあることは、作製した c-GaN の格子は MgO 基板の格子に対して緩和した成長モードとなっており、すなわち作製した c-GaN は基板による歪みを殆ど受けないことを示唆している。

4.3 MgO(001)基板上における c-GaCrN の結晶成長とその物性

4.3 節では上述の MgO(001)基板上に作製した c-GaN をベースとし、成長温度を主に 700℃とした場合の希薄磁性半導体 c-GaCrN の結晶成長とその物性について論ずる。c-GaN に Cr をドープするとき、それが"GaCrN"なる混晶であるためには、まず Cr 原子が試料とする"GaCrN"層内に導入され、かつこれが Ga サイトに置換していることが必要条件となる。本節では、まず 4.3.1 で MgO(001)基板上での c-GaCrN の MBE 成長について論じ、4.3.2 にて Cr 原子の GaCrN 層内へのドーピング特性(導入量)と成長条件との相関を議論し、これらドープされた Cr 周りの局所構造の解析と Cr 原子の Ga サイトへの置換の有無については 4.3.4 で論ずる。また、準安定である立方晶で GaCrN を作製できたことを示すには詳細な構造評価が必要であり、その結果については 4.3.3 で述べる。これらの議論をもとに、創製できた c-GaCrN 磁化特性を 4.3.5 にて詳述する。

4.3.1 結晶成長

c-GaCrN の試料は、4.2 で述べたものと同条件下で MgO(001)基板上に作製した 50nm の c-GaN の上に、試料表面に Ga, Cr, N の分子線を同時に供給する手法で c-GaCrN の層を結晶成長させ、その上に GaCrN の層の酸化を防止する目的で 30nm 程度の GaN のキャップ層(Cap layer)を堆積させることにより作製した。結晶成長表面に供給した Ga のフラックス量は 1.6 $\times 10^{-7}$ Torr、N_2 流量は 1.5 sccm とし、これらは 4.3 節で述べる試料においては固定した条件としている。なお、4.3 節での議論に用いる試料については、特に断りのない場合は成長温度を 700℃としたもの(一般的に MBE 法で c-GaN を作製する際に用いられる温度)である。また、試料中の Cr の濃度は Cr の K-cell の温度(T_{Cr} = 810 ~ 1030℃)によって、V/III 供給比は RF プラズマ放電源の電力値(P = 150, 180, 210 W)によって制御した。ここで、成長中に用いた電力値 P = 150, 180, 210 W に対する c-GaCrN の成長速度はそれぞれ 253, 292, 295 nm/h となっており、180 W 付近より高い電力値 P で成長速度が飽和していることから、150 W の場合には N 供給律速、180 W 以上の場合には Ga 供給律速となっていることがいえる。すなわち、この結果は、電力値 P を 150 W とした場合には Ga-rich 条件、180 W 付近を用いた場合にはストイキオメトリ(化学量論的平衡)条件、210 W とした場合には N-rich 条件下でそれぞれ結晶成長を行ったことを示している。また、P = 150 W とした試料表面にはメタリックなドロップレットが光学顕微鏡で観察され、この点からも同条件下で作製した試料が Ga-rich 条件であることを確認できる。なお、電力値と V/III 比の関係の詳細については、他の論文にて詳述している [18)]。

Fig. 4.10 (a) ~ (c)に、上述の議論で得た Ga-rich(P = 150 W)、ストイキオメトリ(180 W)、N-rich 条件下 (210 W)で結晶成長を行った c-GaCrN の RHEED パターンを示す。それぞれ、暗いストリークパターン、明るいストリークパターン、立方晶を反映したスポットパターンとなっていることを観察した。N-rich 条件では Ga のマイグレーションの抑制によって 3 次元成長が起こりやすいために RHEED が透過スポットのパターンを示し、これに対し Ga-rich 条件では Ga のマイグレーションが促進されやすいために平坦になりやすく RHEED はストリークパタ

ーンを示すことが h-GaN の系で報告されており [19]、Fig. 4.10 もこれと同様のことが起こった結果であると考えられる。また、Cr のフラックス量をより多くして高濃度とした場合(T_{Cr} = 960℃)の RHEED パターンには、Fig. 4.10 (d)に示すとおり析出した二次相の NaCl 型 CrN のスポットパターンも観測された。なお、NaCl 型の CrN は 273 K にネール温度を持つ反強磁性体であることから、これが析出することは、強磁性半導体の作製において不利であることが予測できる。

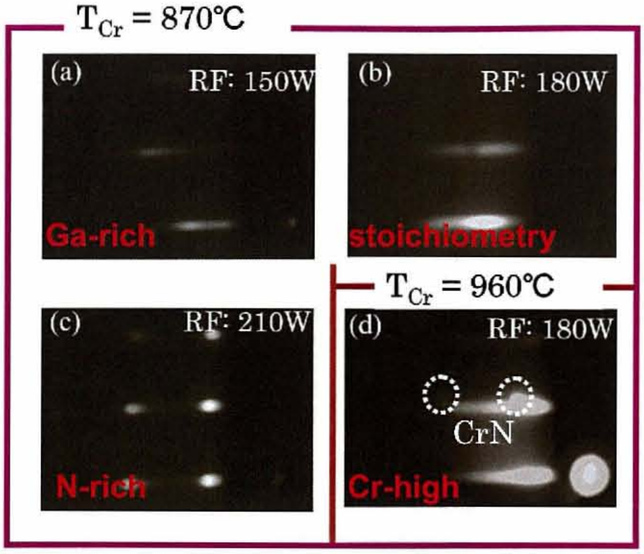


Fig. 4.10 成長条件の異なる GaCrN の RHEED パターン. (a) ~ (c)は T_{Cr} = 870℃とし、それぞれ P = 150, 180, 210 W なる条件下で成長した試料に対するパターンであり、(d)は T_{Cr} = 960℃、P =180 W なる条件下で成長した試料に対するパターンを示している.

Fig. 4.11(a) ~ (c)に、AFM で観察した成長表面形状の V/III 比依存性を示す。Ga-rich 条件下(P =150 W)で作製した場合には 500nm 程度の繋がったグレインが観察され、比較的平坦な成長表面となっているのに対し、N-rich 条件下(P = 210 W)の場合には 100 ~ 200nm 程度のそれぞれ孤立したグレインが観察され、荒れた表面となっていることがわかる。この結果は、Fig. 4.10 (a) ~ (c)の RHEED の結果と対応している。

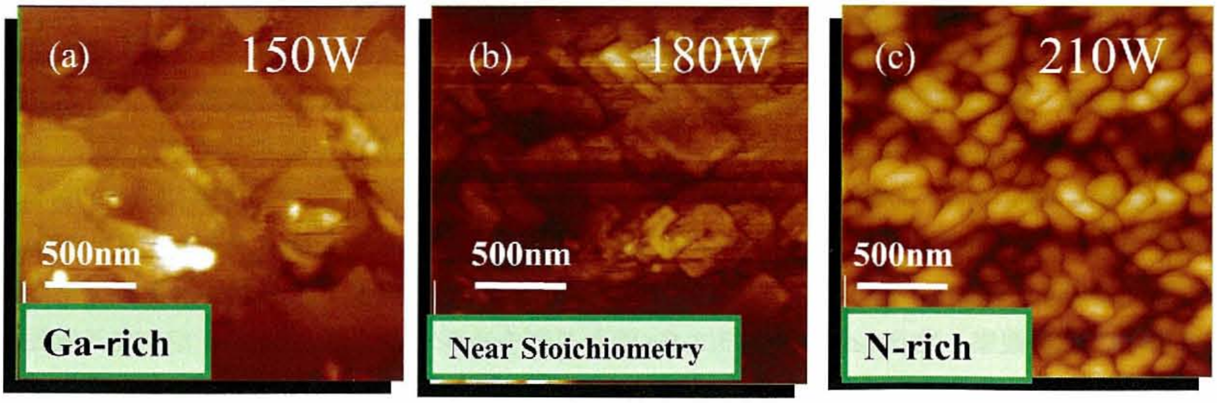


Fig. 4.11 V/III の異なる条件で作製した GaCrN の AFM による表面観察像. RF 電力値を(a) 150 W, (b) 180 W (c) 210 W とした.

Fig. 4.12 (a) ~ (e)に、c-GaN と Ga-rich、ストイキオメトリ、N-rich の各条件下で作製した GaCrN、および Cr をより高濃度にドープした GaCrN に対する XRD の θ-2θスキャンの結果を示す。同図から、これら全ての試料において MgO(002)のピークの他に、c-GaN(002)もしくは c-GaCrN(002)に起因するピークが支配的に観測され、この結果は GaN および GaCrN が cubic [001]を成長軸とする立方晶系(Zincblende 構造)で結晶成長していることを示している。また、θ=34.5° 付近に h-GaN (0002)もしくは h-GaCrN(0002)か、c-GaN(111)もしくは c-GaCrN (111)に起因すると考えられる小さなピークもみられ、これらの相も試料内に存在していることが考えられる。さらに、Ga-rich 条件下で成長した GaCrN の試料からは、Ga_4Cr に起因するとみられるピークも観察され、同ピークは試料表面を HCl にてエッチングしても観測されることから、同試料内に二次相 Ga_4Cr が析出していることが窺える。なお、Ga_4Cr はパウリの常磁性体であることから[20]、この析出も強磁性半導体の作製において不利であることが予測できる。

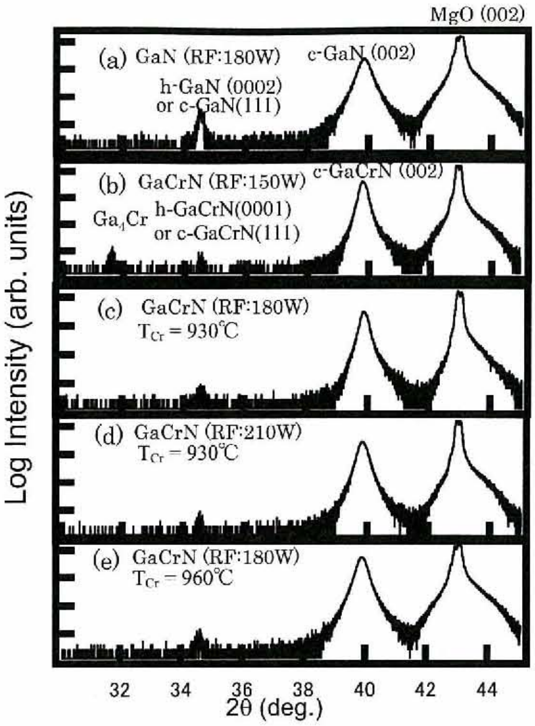


Fig. 4.12 c-GaN と Ga-rich、ストイキオメトリ、N-rich の各条件下で作製した GaCrN、および Cr をより高濃度にドープした GaCrN に対する XRD の θ-2θスキャンによるカーブ.

Fig. 4.13 は、Fig. 4.12(b) ~ (d)の GaCrN(002)面からの回折ピークの角度に検出器(2θ)を固定して ω-scan モードで得たロッキングカーブの半値幅(Full Width at Half Maximum: FWHM)の値を、RF プラズマの出力値(V/III 比)に対してプロットした図である。同図から、結晶成長した c-GaCrN(001)の相の結晶性は Ga-rich 条件で成長した方がモザイク性の低減された、良質な結晶秩序であることを示している。

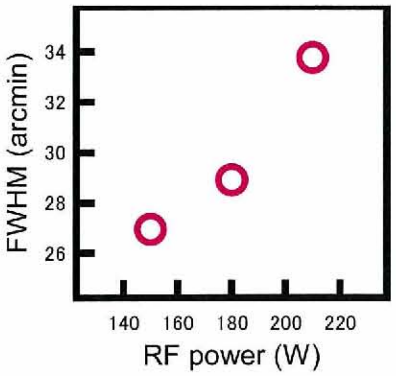


Fig. 4.13 c-GaCrN(002)に対する ωスキャンによって得られたロッキングカーブの半値幅(FWHM)の、成長中の RF 電力値(V/III 比)依存性. c-GaCrN [100]への ωスキャンとして測定した。

以上の実験結果から、成長温度を 700℃として Ga-rich 条件下で結晶成長した c-GaCrN は、N-rich 条件下で作製したものに比べて成長表面が平坦で結晶性も良質であるが、二次相である Ga_4Cr の析出がみられることが示された。また、Cr を高濃度にドープした場合には、NaCl 型の CrN が析出することが明らかとなった。

4.3.2 Cr のドーピング特性

ここでは、4.3.1 のように作製できた c-GaCrN における、Cr の GaN へのドーピング特性と成長条件との関係を詳述する。Ga と Cr を同時に供給した GaCrN の結晶成長過程における Cr 原子の挙動は、結晶内への取り込み、成長表面への偏析、成長表面からの再蒸発の三つの過程のうちのいずれか、もしくはそれらの過程を同時に経ることが考えられる。ここでは、これらの過程と結晶成長条件との相関を詳述する。

各 III 族元素の蒸気圧 P と温度 T との関係は、

$$\log P = \frac{A}{T} + B \cdot \log T + C \cdot 10^{-3} \cdot T + D \tag{4.4}$$

と表すことができる[21)]。ここで、A, B, C, D は物質依存の定数で、Ga の場合は $A = -14330$, $B = -0.844$, $D = 11.42$ であり、Cr の場合は $A = -20680$, $B = -1.31$, $D = 14.56$ で与えられる[21)]。この式(4.4)をもとに計算した、Ga と Cr の蒸気圧曲線を Fig. 4.14 に示す。700℃以下では Cr の蒸気圧は Ga の蒸気圧に比べて 1000 倍以上も低いことから、本研究での 350~700℃なる成長温度に対しては、成長表面における Cr の再蒸発がほとんどなく、付着係数はほぼ 1 と考えて良いといえる。すなわち、この成長温度領域では c-GaCrN の試料中に含有される Cr 原子の量 x は、K-cell からの Cr 原子のフラックス量 J_{Cr} に比例($x \propto J_{Cr}$)し、成長温度には大きく依存しないことが予測できる。

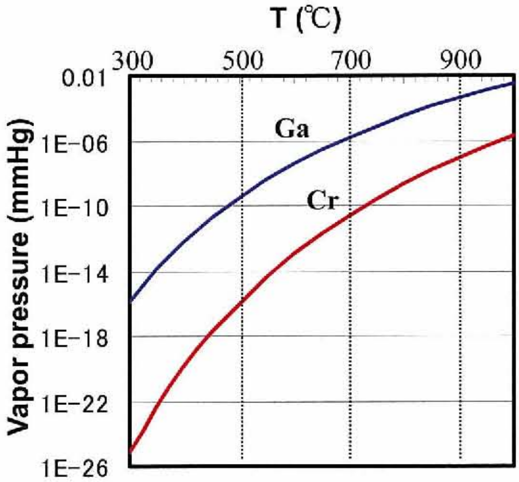


Fig. 4.14 Ga と Cr の蒸気圧曲線.

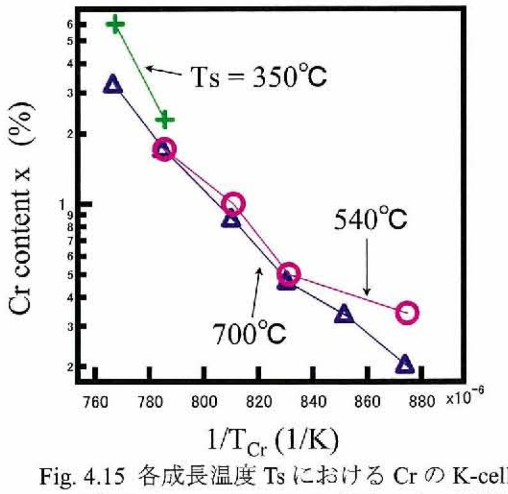


Fig. 4.15 各成長温度 Ts における Cr の K-cell の温度 T_{Cr} と c-GaCrN の Cr 濃度 x との関係.

Fig. 4.15 に Cr の K-cell の温度 T_{Cr} と EPMA で見積もった試料中に含有される Cr の組成比 x の関係を示す。同図から各成長温度に対してほぼ $1/T_{Cr} \propto \log x$ なる関係が成立しており、これは式(4.4)の第一項による $\log J_{Cr} \propto 1/T_{Cr}$ と前述の $x \propto J_{Cr}$ がともに成立していることに起因していると考えられる。同図から、350~700℃の成長温度に依存する変化は少なく、前述の Fig. 4.14 からの予測に従い、試料への Cr の導入量は成長温度には大きくは依存しないことが確認できる。

以上で Cr のドーピング特性の T_{Cr} および成長温度による依存性を議論したが、次に c-GaCrN の物性を決定する重要なパラメータの一つである、成長表面における V 族原料・III 族原料の供給比(V/III 比)と Cr のドーピング特性との関係を論ずる。これを追究するために、Fig. 4.16 のように各周期を RF プラズマ源の電力値の異なる(V/III 比の異なる)条件で作製した 3 周期の GaN / GaCrN ヘテロ接合をもつ試料に対し、O^-を一次イオンに用いた SIMS 測定を行った。なお、同試料の成長中における Ga と Cr のフラックスおよび N_2 流量は全ての層に対して一定値としている。

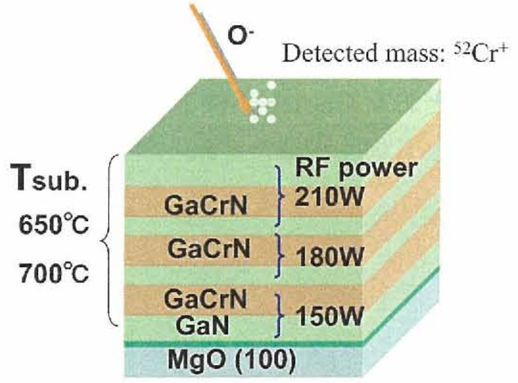


Fig. 4.16 異なる V/III 比で作製した 3 周期の GaCrN/ GaN ヘテロ構造の試料.

Fig. 4.17(a)に、成長温度を 700℃および 600℃とした Fig. 4.16 の構造を持つ試料に対する ^{52}Cr の深さ方向プロフィールを示す。ここで、測定中には ^{53}Cr のプロフィールも同時に検出し、これが ^{52}Cr と全く同じ挙動を示すことからも、SIMS の質量分析における質量数 52 の検出が Cr 原子の含有量の定量測定と対応可能であることを確認できる。また、GaO の質量数 85 も同時に検出し、この深さ方向プロフィールが全ての GaN および GaCrN の層において一定値を保っていたことから、測定中のエッチングレートが変化することなく測定を行えたことを確認できる。Fig. 4.17(a)から、成長中の Cr の供給量が同じであっても、N-rich 条件下で作製した層内の方が Ga-rich 条件下で作製した層内に比べて Cr 原子の導入量が増加する傾向にあることがわかる。

この傾向は、成長温度が 700℃と 650℃のいずれの場合でも観測できるが、700℃の場合よりも低温である 650℃の場合に、より顕著に現れている。4.3.1 でも述べたとおり N-rich の方が成長速度が Ga-rich の場合に比べて 1.2 倍程度速く、従って成長速度の点では N-rich 条件下の方が Cr の濃度が減少することが考えられるが、Fig. 4.17(a)の結果はそれとは逆の結果となっている。これは Fig. 4.17(a)でみられた N-rich 条件下で作製された層の方が Ga-rich 条件下で作製された層よりも Cr の検出量が多いという SIMS 測定の結果が、成長速度の変化によるものではなく、N-rich や Ga-rich といった成長中の Ga/N(V/III)比の違いによる Cr のドーピングのメカニズムの変化に起因するものと考えられる。すなわち、Ga-rich 条件下では結晶中の III 族サイトをめぐる Ga 原子と Cr 原子との間で競争(competition)が起こり、結果として多くの Ga 原子が III 族サイトを占め、Cr 原子は層外へ析出するものと考えられる。

同様の現象が GaN への Mg のドーピング特性に対しても報告されている [22]。Gorezyca らは理論計算で、c-GaN の III 族サイトに置換した Mg や Zn (Mg_{Ga} や Zn_{Ga})の形成エネルギー(formation energy)が、N-rich 条件下で成長した場合の方が、Ga-rich 条件下で成長した場合よりも低い(すなわち N-rich 条件下の方が Mg_{Ga} や Zn_{Ga} が形成されやすいことを示しており [23])、同様の現象が III 族サイトへの置換した Cr 原子(Cr_{Ga})の場合にも起こっているものと考えられる。

また、Fig. 4.17(a)の Cr の深さ方向プロフィールにおいて、GaN / GaCrN の界面付近の変化の急峻性は N-rich の場合に比べて、Ga-rich の場合の方がブロードになっていることがわかる。

このブロードニングは、GaCrN の層から GaN の層へ Cr 原子が拡散することを示しており、Fig 4.17(a)においてその傾向は成長温度が低く Ga-rich の場合により顕著に現れている。4.3.1 で示したとおり Ga-rich 条件下で作製した c-GaCrN の試料から XRD で Ga_4Cr のピークが検出されたことも加味すると、Ga-rich 条件下でIII族サイトに取り込まれなかった Cr 原子が成長表面に Cr_xGa_{1-x} ドロップレットとして偏析し、これが隣接する GaN の層へ拡散したものと考えられる。なお、Fig. 4.17(a)の RF 放電源の出力値を 150 W とした場合において、低温(650℃)で成長した場合のプロフィールが、高温(700℃)の場合に比べてブロードとなっている理由は、低温の方が成長中の Ga の再蒸発量の方が少なく、そのために成長表面における実効的な V/III 比がより低くなり、Cr が Cr_xGa_{1-x} ドロップレットとして層外へ偏析する量が高温の場合に比べて増加したためと考えられる。

以上で述べた、Ga-rich 条件下で成長した場合に Cr 原子の GaCrN の層への取り込み量が減少し、取り込まれなかった Cr 原子が隣接する GaN の層へ拡散しているとみられる SIMS 測定の結果は、Fig. 4.17(b)に示すような Fig. 4.17(a)とは逆の順番の V/III 比で構成した試料に対しても同様の結果が得られた。すなわち Fig. 4.17(a)と Fig. 4.17(b)で左右対称の Cr の深さ方向プロフィールが得られていることは、SIMS 測定におけるクレーターエッジ効果の影響などを除外して、試料への Cr 原子のドーピング特性を反映した結果が得られていることを示している。

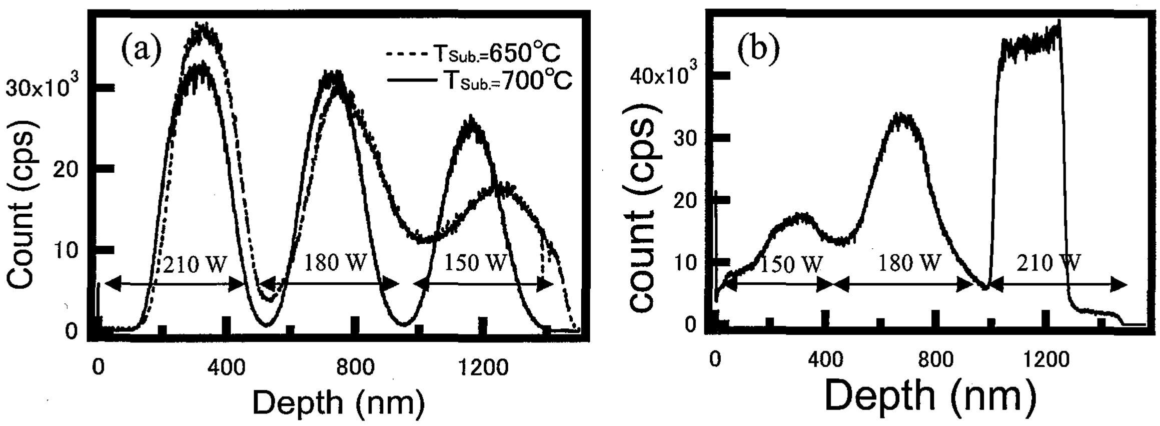


Fig. 4.17(a) SIMS による Fig. 4.16 の構造に対する Cr^{52} の深さ方向プロフィール. (b) (a)とは上下対称の構造をもった Ts = 650℃で成長した試料に対する Cr^{52} の深さ方向プロフィール.

4.3.3 構造評価

4.3.1 では MgO(001)基板上に作製した GaCrN が立方晶でエピタキシャル成長していることを XRD で示したが、六方晶の存在の有無や、双晶の存在を議論するにはθ-2θスキャンのみでの評価では不十分であることが知られている [2)]。また、4.3.2 では Cr のドーピング特性を詳述したが、Cr のドープが結晶系にどのような影響をもたらすかの議論も必要となる。4.3.3 では、これらの議論を中心に、作製した c-GaCrN の詳細な構造評価を行った結果を示す。

成長温度を 700℃とし、V/III 比をストイキオメトリの条件として成長した Cr の濃度が 0.5% の MgO(001)基板上 c-GaCrN の(100)面の断面 TEM 像を Fig. 4.18(a)に示す。また、Fig. 4.18(a)の挿入図に、同試料への電子線回折パターン、Fig. 4.18(b)は GaCrN 層内の高分解能 TEM 像

を示す。同図から、立方晶が成長方向にコヒーレントに成長していることがわかる。

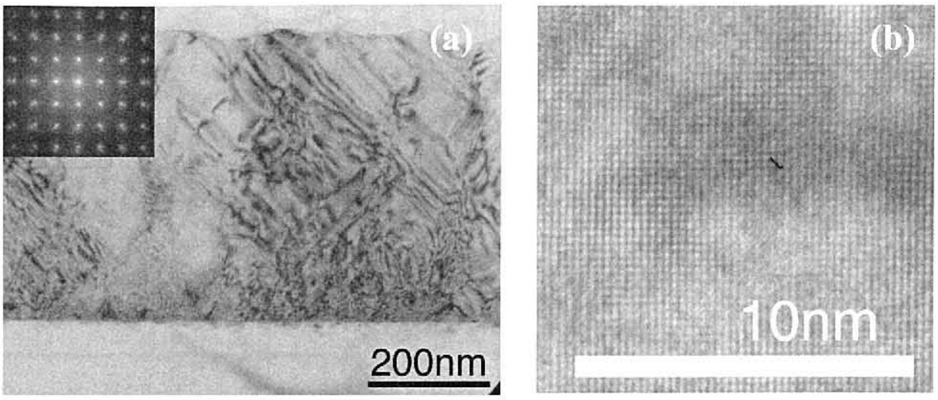


Fig. 4.18 成長温度が700℃でV/III比がストイキオメトリ条件で作製したc-GaCrNの(100)面の断面TEM像。(a)はGaCrN / GaN / MgOの各層がみられる領域の像であり、挿入図は電子線回折パターン、(b)は高分解能TEMによるGaCrN層の拡大像を示している．電子線は[100]方向に入射している．

Fig. 4.19に同試料のPLのスペクトルを示す。c-GaCrNからとみられる3.24 eVにピークをもつバンド端近傍からの発光(自由励起子発光)と、h-GaCrNからとみられる3.44 eVにピークをもつバンド端近傍からの発光(自由励起子発光)がみられ、前者が支配的なスペクトルとなっている。h-GaCrNの層から約0.2eVバンドギャップの小さいc-GaCrNへのキャリアの注入も考慮に入れると、単にそれぞれの発光の積算強度比で、それぞれの相の存在比を定量的に見積もることは困難だが、Fig. 4.19の結果はc-GaCrNの存在が支配的であることのひとつの根拠となり得る。

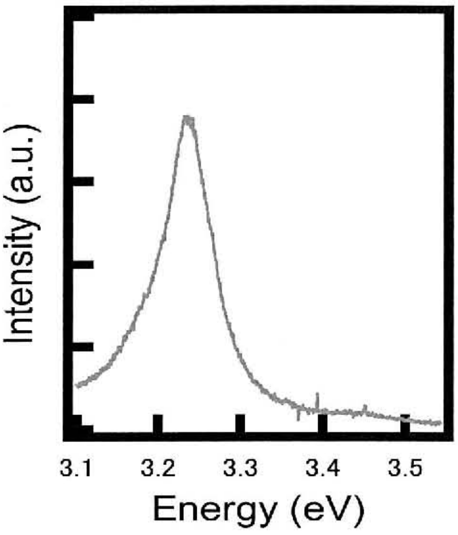


Fig. 4.19 室温で測定したc-GaCrNのPLスペクトル.

以上で述べたTEM像の観察およびPLスペクトルの測定と、Fig. 4.12のXRDのθ-2θスキャンの測定結果から、MgO(001)基板上にc-GaCrN(001)が他の相に比べて支配的に存在していることが示された。次に、h-GaCrNや双晶のc-GaCrNなどの二次相がどのように存在しているかをX線逆格子マッピングによって議論する。

Fig. 4.20はMgO基板上に成長したGaNおよびCr濃度の異なるc-GaCrNの試料の逆格子マッピングである。同図から、いずれの試料においてもc-GaN(002), c-GaCrN(002)のピークを観測した。また、Fig. 4.20(a)のGaNの試料に対するマッピングにはh-GaN(10-11)のピークが明確に現れており、これはFig. 4.21に示すとおりc-GaNの積層欠陥の(111)ファセット面上に、

等価な原子面である h-GaN(0001)が成長し、Fig. 4.20(a)のマッピングではその(10-11)面がピークとして現れているものと考えられる [2]。さらに c-GaN(111)もしくは h-GaN(0002)のピークは弧を描いていることから、これらの相が配向性をもたず多結晶的に存在していることがわかる。

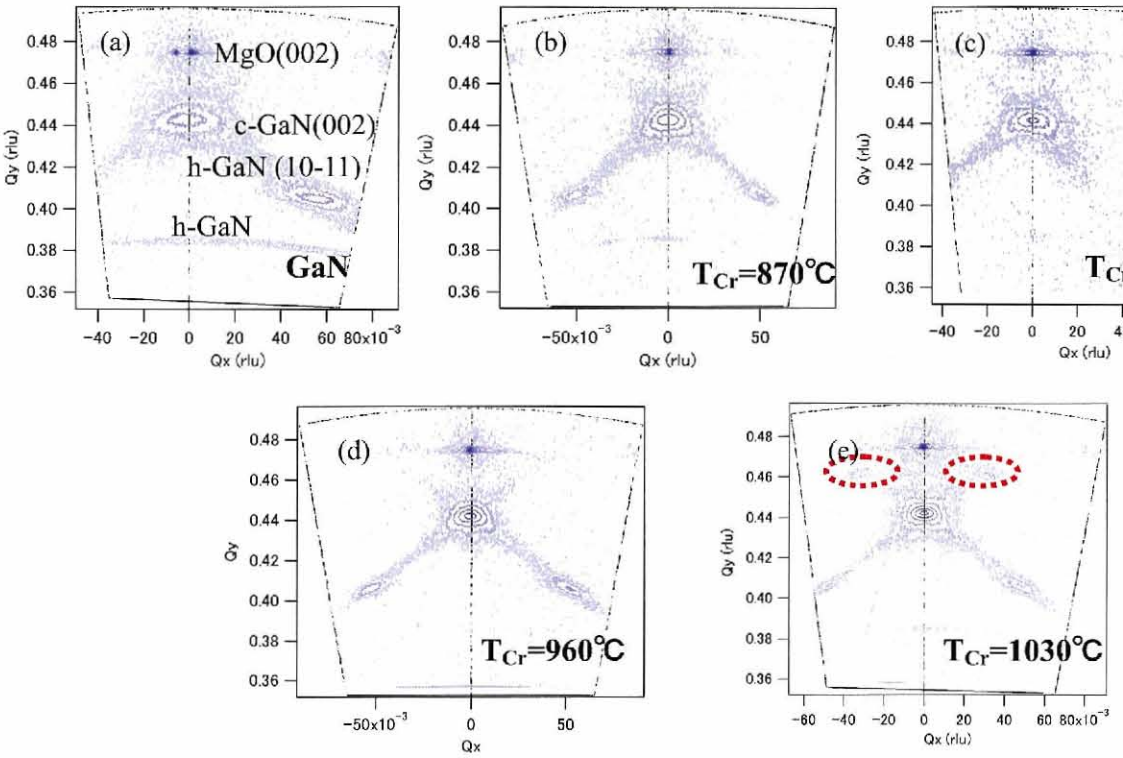


Fig. 4.20 MgO(001)基板上 GaN および Cr 濃度の異なる GaCrN の X 線逆格子マッピング.

他方、Fig. 4.20 から Cr をドープし、T_{Cr} = 870, 930℃とドープ量を増加してゆくに従って、これらの二次相のピークは消失してゆくことが確認できる。これは、4.1 で詳述した原因により Cr のドープによって立方晶への相転移が起こり、より六方晶などの二次相の少ない c-GaCrN を作製できたことを示していると考察することができる。しかし、特に h-GaCrN(10-11)のピークが消失した理由としては、c-GaN の積層欠陥の(111)ファセット面が成長面内で回転し、その上に成長した h-GaCrN を二次元マッピング測定の測定面では検出できなかった可能性も否定できず、前述の考察を肯定するためには他の測定を用いた確証が必要であるといえる。その一助として、Fig. 4.20(a) ~ (e)の各試料に対する PL 測定の結果を Fig. 4.22 (a) ~ (c)に示す。同図からも、Cr のドープによる六方晶の混入量の減少を確認することができ、立方

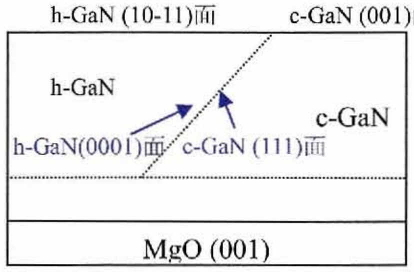


Fig. 4.21 GaN/MgO の hexagonal 析出のモデル.

晶の生成が助長されることが示された。

しかし、Cr のドープをさらに T_{Cr} = 960, 1030℃と増加させてゆくと、Fig. 4.20(d), (e)において h-GaCrN(10-11)のピークが再び出現し、六方晶の混入率が増加することも観測された。これは、4.3.1 で述べた Cr の過剰ドープによる NaCl 型の CrN の析出に起因したモザイクブロック効果によって [24]、積層欠陥が新たに生じやすくなったものと考えられる。ただ、Fig. 4.22(a), (b)の Cr が高濃度の c-GaCrN の試料に対する PL 測定では、六方晶からの発光が観測されていない。これは、h-GaCrN の相のキャリアがバンドギャップの小さな c-GaCrN の相へ注入されたためか、生成した h-GaCrN の相が発光中心を持たない(非発光中心を多く含む)系であると考えられる。

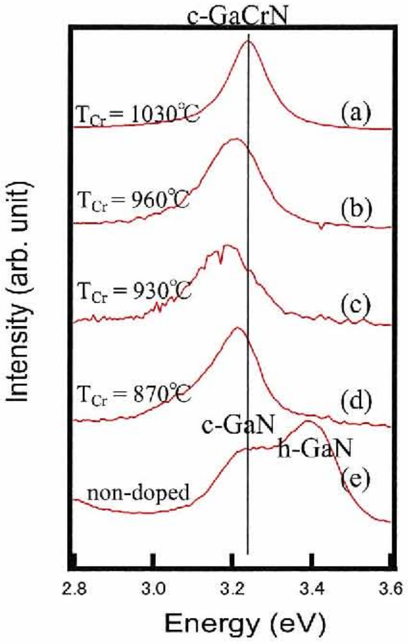


Fig.4.22 PL 測定の Cr 濃度依存性.

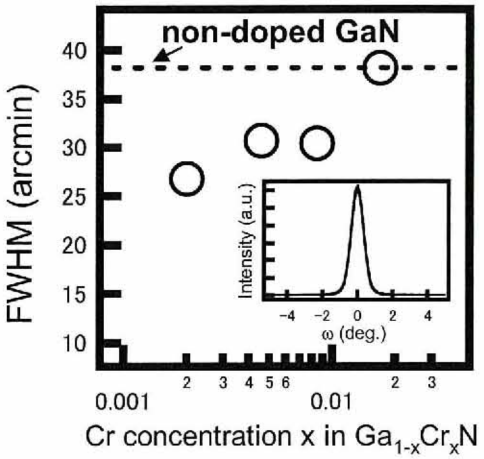


Fig.4.23 c-GaCrN(001)面に対するωスキャンによるロッキングカーブの半値幅の Cr 濃度依存性. c-GaCrN[100]方向にスキャンしている.

Fig. 4.23 に、c-GaCrN(002)面に対する X 線ωスキャンの半値幅の Cr 濃度依存性を示す。これらの値は、近年作製された試料、例えば炭化した Si(001)基板上や GaAs(001)基板上に RF-MBE 法で作製された c-GaN の試料に対する値のそれぞれ 32 arcmin や 28.7 arcmin と比べても遜色のない値となっている [25, 26]。同図は、Cr の少量のドープによって c-GaCrN の相の結晶性はノンドープの GaN の試料に対して改善され、Cr 濃度を増加させてゆくに従って結晶性が悪化してゆくことを示唆している。この傾向は Fig. 4.20 の結果とも対応しており、Cr 濃度の増加とともに立方晶のモザイク性が増大していることを示唆している。なお、GaMnN に対しても同様の傾向が報告されている [27]。

4.3.4 Cr 周りの局所構造

4.3.2 では c-GaN への Cr 原子のドーピング特性を議論したが、ここではドープした Cr 原子周りの配位環境および電子状態を XAFS 測定の結果を基に議論し、混晶半導体 c-GaCrN とし

て機能する結晶成長条件を模索する。

Fig. 4.24 に、成長温度を 700℃、V/III 比をストイキオメトリ近傍とした条件下で作製した Cr 濃度の異なる試料に対する、Cr の K 吸収端近傍の吸収スペクトルの高エネルギー側から抽出した XAFS 振動 $\chi(k)$ を示す。EXAFS 振動は k の値の増加とともに減衰することから、同図の縦軸は k^3 を乗じて $k^3\chi(k)$ として示した。また、参照試料である NaCl 型 CrN に対して得られた $\chi(k)$ も同図に示した。Fig. 4.24 における Cr 濃度が 3 %および 0.5 %の c-GaCrN からの XAFS 振動は、NaCl 型 CrN からのものとほぼ一致した位相や周期、形状となっており、一方 Cr 濃度が 0.2 %の c-GaCrN からのものはこれらとは異なった位相や周期、形状となっている

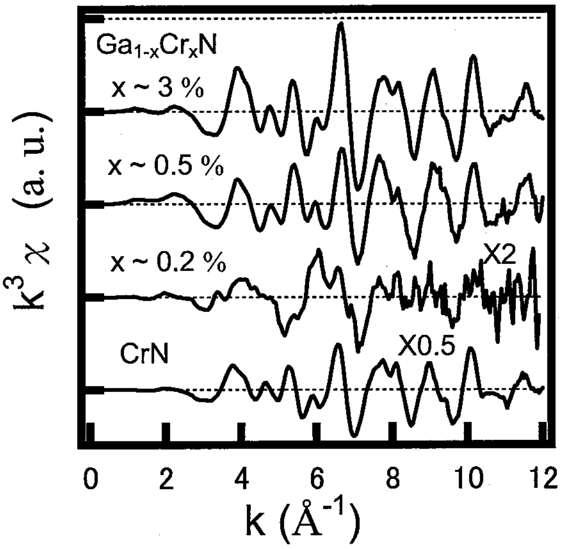


Fig. 4.24 Cr 濃度の異なる c-GaCrN の XAFS 振動.

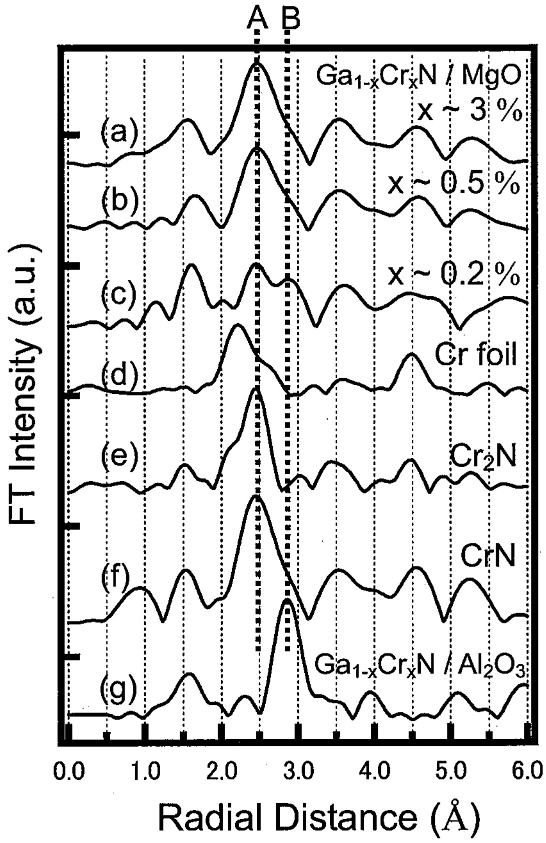


Fig. 4.25 XAFS 測定によって得られた Cr 周りの動径分布関数.

ことが観測できる。これは、c-GaCrN の Cr 周りの局所構造が、Cr 濃度が 3 %および 0.5 %の場合には NaCl 型の CrN と同様であり、0.2 %の場合にはこれとは異なっていることを示している。

次に、Fig. 4.24 で示した 1.5 ~ 12 Å^{-1} の範囲の XAFS 振動 $\chi(k)$ をフーリエ変換し、それらの絶対値をとることによって得られた Cr 原子周りの動径分布関数を Fig. 4.25 に示す。また、同様にして得られた参照試料の bcc 構造の Cr(Cr foil)と Cr_2N、NaCl 型 CrN の動径分布関数を Fig. 4.25(d) ~ (f)に、Cr が Ga サイトを置換していることを既に確認した Al_2O_3 基板上の GaCrN の試料 [28]からの動径分布関数を Fig. 4.25(g)に、それぞれ併せて示した。ここでは、試料に依存してその違いが最も顕著に現れる Cr からの第二近接のカチオン原子からの散乱に起因するとみられるピーク A とピーク B に対する詳細な解析を行い、議論を進める。

Table 4.1 は、Fig. 4.25(a) ~ (c)および(f), (g)のピーク A およびピーク B にウインドウ関数を

乗じてこれらのみを抽出し、1.5 ~ 12 Å^{-1}の範囲で逆フーリエ変換をしたデータに対して、式(3.5)のXAFSの公式でMcKaleデータベースを用いてカーブフィティングを行うことで得られた、フィッティングパラメータ(散乱原子、配位数N、動径距離R、デバイ・ワーラ因子DW、平均自由行程MF、R値)を示している。

Table 4.1 測定から得られた XAFS 振動のフィッティングパラメータ.

Sample	Object	Scattering atom	N	R (Å)	DW	MF	R factor (%)
CrN	Peak A	Cr	12.3	2.94	0.03	4.5	0.96
*GaCrN on Al_2O_3	Peak A	Cr	0.2	2.98	0.03		3.40
	Peak B	Ga	6.2	3.20	0.05		
c-GaCrN Cr ~3 %	Peak A	Cr	10.6	2.91	0.07	4.3	0.28
	Peak B	Ga	1.3	3.31	0.04	7.8	
Cr ~0.5 %	Peak A	Cr	9.2	2.94	0.07	4.3	0.92
	Peak B	Ga	2.4	3.32	0.10	10.3	
Cr ~0.2 %	Peak A	Cr	0.8	2.99	0.05	7.7	1.75
	Peak B	Ga	1.7	3.26	0.11	10.7	

Cr 濃度が 3 %の GaCrN の動径分布関数である Fig. 4.25 (a)において、第二近接とみられるピークの主な成分はピーク A となっている。上述の解析によって、このピーク A は Table 4.1 に示す通り配位数 N が 10.6、動径距離 R が 2.91 Å の Cr 原子からの散乱に起源するという結果が得られ、NaCl 型の CrN の結果(Table 4.1)と対応している。このピーク A は、より Cr 濃度の少ない Fig. 4.25 (b)および(c)にもみられるが、その相対強度は Cr 濃度の減少とともに小さくなっており、一方でピーク B が増大していることも観測できる。ピーク B は Cr 濃度が最少の 0.2 %の c-GaCrN に対する動径分布関数である Fig. 4.25 (c)で最も大きく現れており、これは Fig. 4.25 (g)の Cr 原子が Ga サイトを置換した GaCrN の第二近接の Ga からの散乱に起因するピーク B と対応している。また、この Fig. 4.25 (c)のピーク B に対して McKale データベースを用いたカーブフィッティングの結果、散乱原子が Ga であり、配位数 N が 1.7, 動径距離 R が 3.26 Å というパラメータを得た。この動径距離 R の値が、Table 4.1 に示す Cr が Ga サイトを置換した GaCrN の値と同程度でとなっている。ここで、h-GaN と c-GaN の Ga からの第一近接、第二近接は、配位数 R・動径距離 N ともほぼ同程度の値となることから、h-GaCrN と c-GaCrN の Cr 周りの第一近接・第二近接について、これらを対応させることは妥当であると考える。

以上の XAFS の解析結果から、Fig. 4.25 のピーク A は NaCl 型の CrN の Cr からの第二近接である Cr 原子の散乱に起源し、ピーク B は Cr 原子が Ga サイトに置換した場合の Cr 原子からの第二近接である Ga 原子の散乱に起源することが結論づけられる。すなわち、成長温度

700℃で作製した c-GaCrN においては、Cr 濃度が 3 %や 0.5 %と高濃度の場合には Fig. 4.25 (a)や(b)でピーク A が支配的となっていることから、Cr 周りの局所構造は NaCl 型の CrN となっており、Cr 濃度が 0.2 %と低濃度の場合には Fig. 4.25 (c)でピーク A とピーク B が共存していることから、ドープした Cr のうち NaCl 型 CrN を形成するものと、Ga サイトに置換するものの双方があることが示された。これは、この成長温度を 700℃とした条件下では Cr 原子の c-GaN への固溶度が 0.2 %以下と低い値であり、それ以上ドープすると NaCl 型 CrN の相と c-GaN の相に相分離することを示唆している。本研究では、この相分離を抑え、Cr 原子を高い濃度で固溶させることを目的に、低温成長や δ ドープ法を試みており、前者については 4.4 にて、後者については第 6 章にて詳述する。

Fig. 4.26 に、c-GaCrN の試料と参照試料である Cr foil (bcc), Cr_2N および NaCl 型 CrN それぞれの Cr の K 吸収端近傍の XANES のスペクトルを示す。これらのスペクトルは Cr 周りの電子状態を反映しており、同図におけるピーク α は Cr の 1s 状態から 3d 状態への遷移である [28]。Fig. 4.26(a)および(b)に対するスペクトル形状は Fig. 4.26(f)の形状とほぼ一致しており、XANES からも Cr が高濃度の場合に Cr 周りの配位環境が O_h 対称性(symmetry)である NaCl 型 CrN となっていることを確証することができる。

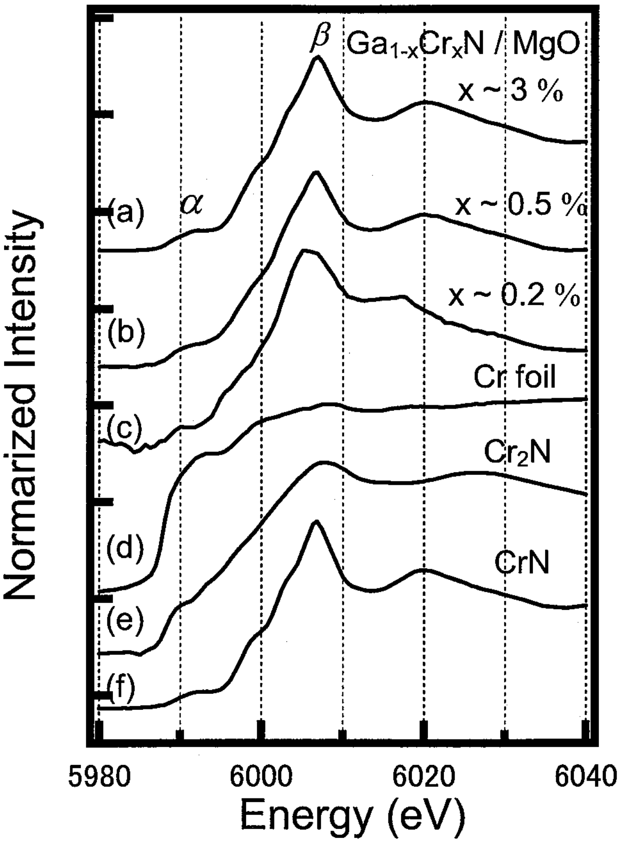


Fig. 4.26 各試料の XANES スペクトル.

他方、Fig. 4.26(c)はこれとは異なったスペクトル形状であることから、O_h 対称性とは異なる配位環境に位置することが考えられる。ここで注目すべき点は、Fig. 4.26(c)のピーク β が NaCl 型 CrN のものよりも低エネルギー側にケミカルシフトしていることである。これは、一部 Ga サイトを置換した Cr 原子の価数が、イオン性が高く 3 価に近いと考えられる NaCl 型 CrN の Cr 原子の価数よりも低い値をとることを示唆している。ここで、c-GaCrN の強磁性(磁化特性については 4.3.5 にて詳述する)が Sato らの提唱する二重交換相互作用モデル [29]を起源とするならば、強磁性の発現機構を解明するうえで Cr の価数は重要な意味を持つことが考えられる。すなわち一般的に二重交換相互作用とは、二つの異なる価数を持つ磁性元素の d 準位間をスピン偏極した d 電子がホッピング伝導し、強磁性が発現するという機構であることから、c-GaCrN の場合にも Cr の価数制御が強磁性状態の制御に繋がるものと考えることができる。例えば、Kim ら [30]は h-GaCrN に対して同様の XANES スペクトルを測定し、同研究において Cr 濃度の低い(1.3 %)試料で Fig. 4.26 のピーク β に相当するピークの低エネルギー側へのシフトを観測しており、この試料の強磁性の Cr 一原子あたりの磁気モ

ーメントは、高濃度(～10.1 %)で作製された試料よりも大きな値となっている結果を報告している。また、Liu ら[31]は h-GaCrN の d 電子のホッピング伝導を観測したことを報告している。当研究においても、現に Cr 濃度の低い 0.2 %の試料の XANES のスペクトルが CrN よりも低エネルギー側にシフトし、Cr 原子の価数が 3 価よりも低くなった(Cr^{2+}が混在した)ものと考えられる。また価数が変化したと考えられるこの試料が、4.3.5 で示すように室温でも強磁性的な振る舞いを示すことは、d 電子のホッピング伝導が起こり得る状態となったことを示唆していると考えられる。

4.3.5 磁化特性

成長温度が 700℃、V/III 比がストイキオメトリ近傍なる条件下で作製した Cr 濃度が 0.2 %の c-GaCrN に対して、6 K と 300 K で測定した M-H 曲線を Fig. 4.27 に示す。磁場 H は膜面に平行な方向、c-GaCrN [100] // H なる関係で印加し、測定データ(生データ)から線形成分(反磁性・常磁性)成分は差し引いて表示している。

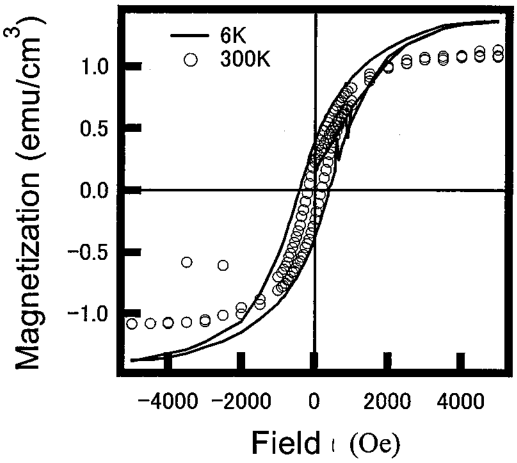


Fig. 4.27 Cr 濃度が 0.2 %の c-GaCrN の M-H 曲線.

同図において、6 K および 300 K のいずれの場合にも明瞭なヒステリシスループと比較的低磁場での磁化の飽和がみられ、同試料から室温以上での強磁性が観測された。なお、飽和磁化 Ms の値は 6 K で 1.4 emu/cm^3、300 K で 1.1 emu/cm^3 となっており、保磁力 H_C の値は 6 K で 400 Oe となっている。ここで飽和磁化 Ms の値は、ドープした Cr 原子の個数 N_{Cr}、g 因子、ボーア磁子 μ_B、Cr 一原子あたりの角運動量 S_{Cr} を用いて、

$$Ms = N_{Cr} g \mu_B S_{Cr} \qquad (4.5)$$

と表すことができる。この式もとに、Fig. 4.27 の飽和磁化 Ms の値から Cr 一原子あたりの磁気モーメントを見積もると、6 K で 0.6 μ_B、300 K で 0.5 μ_B という値が得られた。

一方、Cr の 3d 軌道の軌道角運動量が凍結し、Fig. 4.28 に示す通り 3 価の Cr^{3+}が high spin state の配置となる場合には $S_{Cr} = 3/2$, low spin state の配置となる場合には $S_{Cr} = 1/2$ となることから、理論上の Cr 一原子あたりの磁気モーメントはそれぞれの場合で 3 μ_B、1 μ_B となることが考えられる。Cui らは 2006 年に密度汎関数(density functional calculation)計算を用いて、GaCrN における Cr 原子内の電子配置は、Fig. 4.28 のような high spin state の場合の方がエネルギー状態が低く、そのため Fig. 4.29 に示す通り Cr 一原子あたりの磁気モーメントは 3 μ_B 近傍になることを示した[32]。この理論値 3 μ_B と、Fig. 4.27 での実験値(6 K で 0.6 μ_B)を比較すると、c-GaN にドープした Cr 原子のうちの 20 %が強磁性に寄与しているという結果を得た。なお、4.3.4 の議論で Cr の価数が 3 価よりも小さい値をとり得ることを考慮に入れると、全ての Cr 原子が寄与した場合にも Cr 一原子あたりの磁気モーメントが 3 μ_B よりも小さい値をとり得るこ

とは付記しておきたい。また、4.3.4 の Fig. 4.25 (c)の XAFS の解析結果から、同試料内では Ga サイトに置換して混晶を形成する Cr 原子と NaCl 型 CrN を形成する Cr 原子が共存していることを観測しており、Fig. 4.27 の強磁性に寄与していない Cr 原子は、その多くがネール温度 273 K の反強磁性体である NaCl 型 CrN を形成しているものと考えることができる。

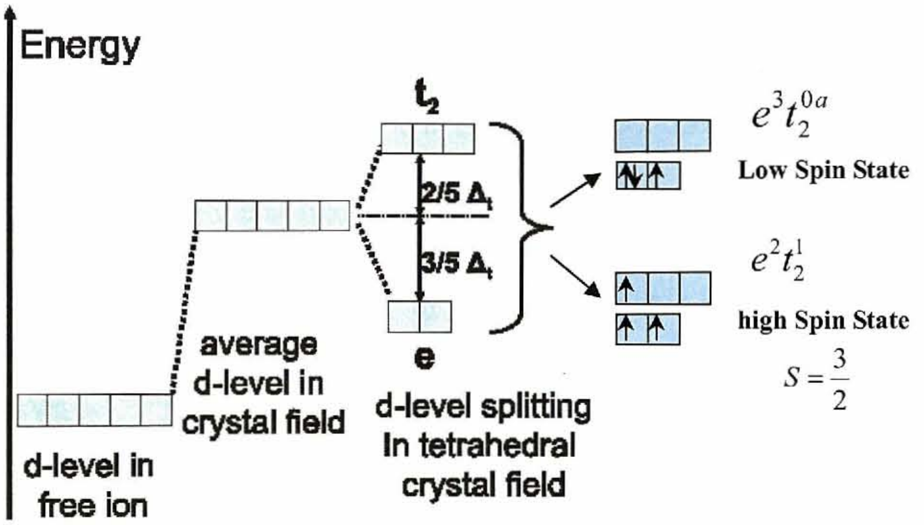


Fig 4.28　Cr の *d* レベルの結晶場分裂とスピンの配置.

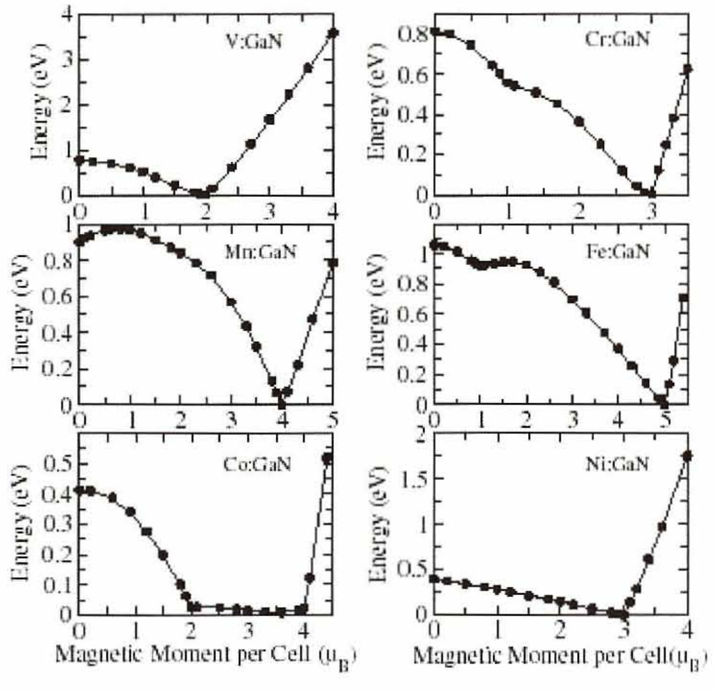


Fig 4.29　1cell あたりの磁気モーメントの相対的エネルギー状態.[32)]

Fig. 4.30 は成長温度を 700℃として作製した c-GaCrN に対して、6 K で測定した飽和磁化および保磁力の Cr 濃度依存性を示している。同図における Cr 濃度が 0.2 %の c-GaCrN に対するプロットは、Fig. 4.27 で示した M-H 曲線から得られた値に対応している。ドープした Cr 原子の量を増加させるとともに、飽和磁化と保持力がともに減少していることがわかる。4.3.4

の結果から、この原因は Cr を高濃度にドープした試料では殆どの Cr 原子が NaCl 型 CrN を局所的に形成していることによると考えられる。

このような、ドープした Cr 原子の Ga サイトへの置換率と磁化特性との関係の定量的な比較を次のように行った。Fig. 4.31 は Cr 濃度の異なる試料に対する M-H 測定から見積もった Cr 一原子あたりの磁気モーメントを左の縦軸とし、XAFS 測定から見積もった試料中における Cr 原子の Ga サイトへの置換率を右の縦軸として、これらの Cr 濃度依存性をプロットした図である。右の縦軸、左の縦軸ともに Cr 濃度とともに減少しており、これは Cr の置換率の減少に従って強磁性状態が弱化していることを示唆していると考える。なお、同図の Cr の置換率の見積もりは、Cr 原子まわりの局所構造を Ga サイトに置換した場合と NaCl 型 CrN を形成した場合のみを考慮に入れて計算したものであるため、Cr 原子が他の相をも形成している場合には、Fig. 4.31 の置換率の値は減少するものと考えられる。ただ、XAFS 測定の結果を見る限りでは、Cr 原子はこれら 2 つの場合以外の相の存在は観測されていない。

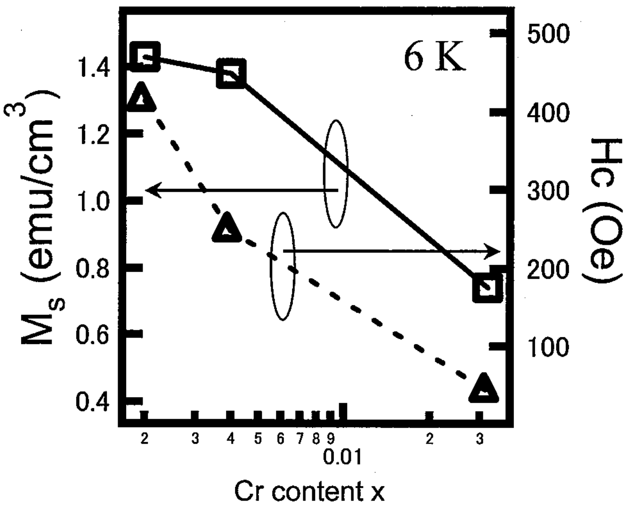


Fig 4.30　飽和磁化と保持力の Cr 濃度 x 依存性.

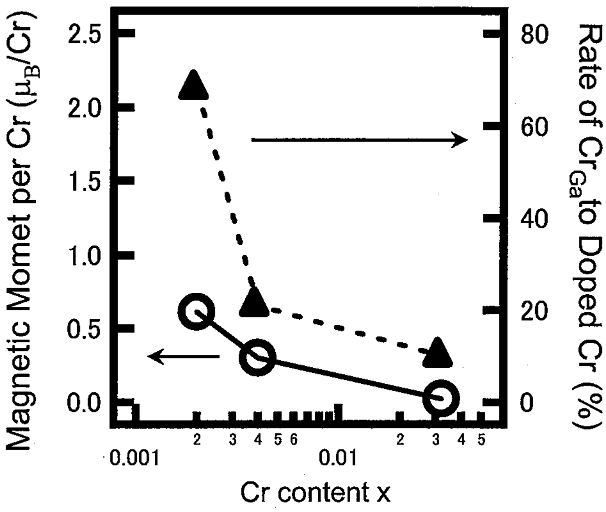


Fig 4.31　Cr 一原子あたりの磁気モーメントおよびドープした Cr 原子の置換率の Cr 濃度 x 依存性.

4.4 低温成長 c-GaCrN

Sato ら [33]の第一原理計算によれば、c-GaCrN における Cr の d 電子間の交換相互作用は、1 格子定数分程度の近距離でのみ働く相互作用であるため、Cr 原子間が近距離となるような c-GaCrN 中の Cr 濃度の増加とともに強磁性状態が安定し、キュリー温度が上がることが予測さている。すなわち、c-GaCrN は Cr の濃度が増加するほど GaCrN の強磁性状態が増大することが期待できるが、Fig. 4.30 や 4.31 の結果はこれに反して減少する結果となった。これは成長温度を 700℃とし、V/III 比をストイキオメトリ近傍とした結晶成長条件下において Cr の高濃度ドープにより試料内に NaCl 型 CrN が析出することに起因することが 4.3.4 および 4.3.5 の議論で示された。この NaCl 型 CrN の析出を抑え、Cr の c-GaN の固溶度の増大を図ることが、さらなる強磁性状態の増大に繋がるものと考えられる。ここで、NaCl 型 CrN は Fig. 4.32 の Cr-N 系の平衡相図 [34]をみても、平衡状態で広範囲の温度で安定な相であることが読み取れる。この固溶度の改善には、より非平衡な条件下での成長を実現する低温 MBE(Low

temperature MBE: L. T. MBE)法が一つの効果的な手法であることが知られている。例えば、Munekata ら [35]は、InAs の MBE 成長において通常用いる温度よりも低い温度を用いて Mn を高濃度に固溶させた InMnAs の結晶成長に成功した。

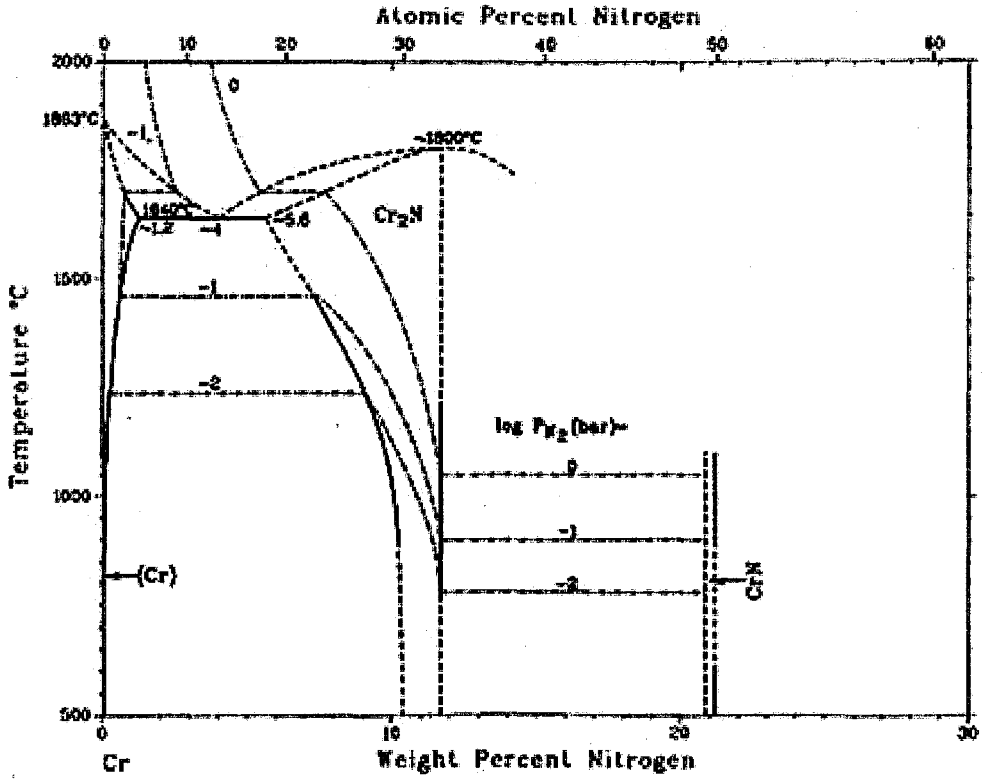


Fig. 4.32 Cr-N 系の平衡相図.[34)]

c-GaCrN 内で、c-GaN と CrN に相分離するには、Cr 原子が相当距離移動して集まる必要がある。成長温度を低下させることによって、Cr 原子のマイグレーションを抑制し、十分に移動する前に格子点に落ち着かせ、次の成長層によってこれを固定させて相分離を抑制する効果が期待できる [36)]。また、表面偏析が相分離を促進することが知られており、表面偏析した Cr が活性窒素と反応し、NaCl 型 CrN を形成する可能性も考える。低温成長はこの表面偏析を抑える効果もある。すなわち、表面偏析する Cr の濃度Cは、

$$\frac{dC}{dt} = J - DC - KC \tag{4.6}$$

で表すことができる [37)]。ここで、Jは入射ドーパント強度、Dはドーパントの再蒸発係数、Kはドーパントの取り込まれ係数を表している。この式(4.6)の定常解は、

$$C = \frac{J}{D + K} \tag{4.7}$$

となる。また、DやKはアレニウス形$A\exp(E/kT)$で記述することができる(EやAは任意の定数)。すなわち、成長温度Tを低くするとDやKは大きくなり、従って表面偏析する Cr の濃度Cを小さくすることができる。

また、自由エネルギーの観点からは、相分離状態を安定化させる過剰エネルギーΔEと混晶を安定化させる混合エネルギー$T\Delta S$との差、

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S \tag{4.8}$$

で定義されるΔFで議論される[38]。すなわち、このΔFの極小状態が混晶をより安定化させる条件となる。成長温度を下げることは、Cr原子を成長表面で拘束させてΔEを小さくし、ΔFを下げて相分離を抑制する効果が期待できる。しかし、成長温度の低下は、$-T\Delta S$の項によってΔFを大きくし、これは混晶の安定化を抑制する方向に働くこととなる。従って、自由エネルギーの点からの考察では、低温成長はCrの固溶度を増加させるか否かは複雑な問題であることがわかる。

一方、このように結晶成長条件を変化させると、作製した結晶の結晶性や諸物性(磁化特性、光学特性、キャリア輸送特性)が大きく変化することも考えられ、これらの相関も詳細に検討することが求められる。しかしGaCrNの系において、MBEでの成長条件と諸物性との関係を検討した報告は、h-GaCrNに対しても未だ数例に限られており、c-GaCrNに対しては本研究とその共同研究[39]による報告のみである。Singhら[40]はh-GaNへのCrの固溶度は成長温度に大きく依存し、775℃程度がCrの高固溶に最適であることをラザフォード後方散乱(RBS)によって示した。また、Haidarら[41]は、h-GaCrNの強磁性状態は、高いN-richやGa-rich条件下で作製したもので弱化し、また650 ~ 700℃の範囲での成長温度の違いに対しては大きな影響がないことを報告している。

4.3節では議論の対象を成長温度を700℃としたc-GaCrNとしていたが、この4.4節ではc-GaNへのCrの固溶度の改善と強磁性状態の増大を目的として、これよりも低い成長温度(540, 350℃)で結晶成長したc-GaCrNにおける結晶構造と結晶性、Crまわりの局所構造、磁化特性について4.3節の結果と比較検討する。

4.4.1 c-GaCrNの低温成長

c-GaCrNの試料は、MgO (001)基板上に作製した50 nmのc-GaNの上に、700, 540, 350℃の各成長温度でc-GaCrNの層を結晶成長させ、その上に30 nmのGaNのキャップ層を堆積させることにより作製した。c-GaCrNの層の結晶成長時のN流量は1.5 sccm、RFプラズマ放電源の電力値は180 Wで固定し、CrのK-cellの温度(T_{Cr})を810 ~ 1030℃と変化させることにより、試料中のCrの濃度xを変化させた。各成長温度に対するT_{Cr}とc-GaCrN中のCr濃度との関係については、4.3.2にて詳述している。また、Fig. 4.14の蒸気圧曲線を見ても分かるとおり、350 ~ 700℃の範囲において、基板表面からのGaの再蒸発量は各温度で大きく異なる(これに対してCrはいずれの温度に対しても殆ど再蒸発しない)。このため、それぞれの成長温度の場合に同一量のGaのフラックスを供給すると、成長速度やV/III比が各成長温度の試料で異なることとなり、単純に諸物性の変化が成長温度のみに起因するものではなくなる。本研究では成長温度の効果を検討することを目的としていることから、Gaの再蒸発を考慮に入れ、700, 540, 350℃の成長温度に対してGaのフラックス量を1.9, 1.6, 1.3×10^{-7} Torrなる値とし、その結果成長速度はそれぞれ250 nm/hでほぼ一定値となった。

Fig. 4.33 は、Cr 濃度が 0.1 %(T_{Cr} = 840℃)の c-GaCrN の各成長温度での成長後の RHEED パターンを示している。電子線は c-GaCrN [110]方向に平行に入射している。Fig. 4.33(a)は成長温度を 700℃とした場合のパターンであり、既に 4.3 において XRD や TEM で立方晶が主成分の c-GaCrN となっていることを示している。成長温度を 700, 540, 450℃とした場合の Fig. 4.33(a) ~ (c)の RHEED パターンは、ブロードなストリークパターンの上に面心立方晶系を反映したスポットパターンが重なったものとなっている。なお、Fig. 4.33(a)には×4 表面再構成のパターンも同時に観察されている。これに対し成長温度を 350℃とした場合には、ストリークパターンはみられず、少し弧を描いた面心立方晶系のスポットパターンのみがみられる。これは、成長温度を 700℃から 350℃まで変化させても立方晶を維持して成長しているとともに、350℃で成長した場合にはチルトの形成によってモザイク結晶化することを示唆している。

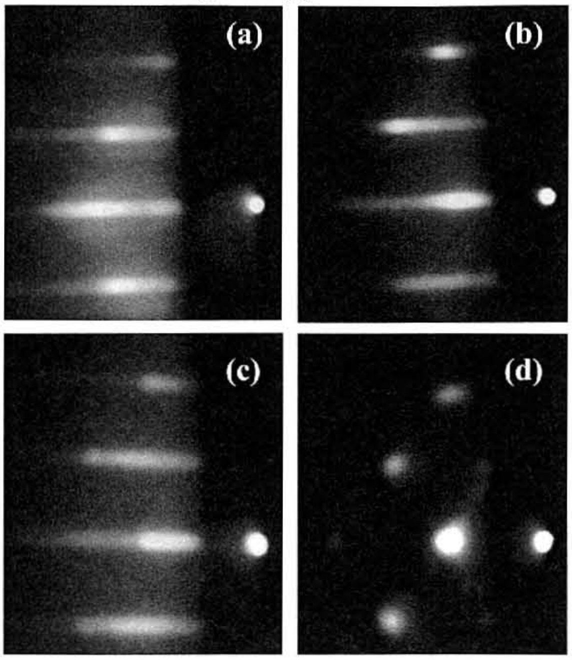


Fig. 4.33 各成長温度で成長した成長終了後の RHEED パターン。電子線は[110]方向に平行に入射している。それぞれ、(a) Ts = 700℃、(b) Ts = 540℃、(c) Ts = 450℃、(d) Ts = 350℃とした場合の結果を示している.

Cr 濃度の異なる c-GaCrN の各成長温度での成長中、成長後の RHEED パターンを観察した結果、成長温度を 700℃として Cr を高濃度にドープした場合に Fig. 4.10(d)に示したような NaCl 型 CrN の析出に起因するスポットがみられる一方で、成長温度を 540, 450, 350℃とした場合には Fig. 4.33(b) ~ (d)にみられるようなパターン以外の析出相による余剰なスポットは観測されなかった。

Fig. 4.34 に各成長温度で作製した c-GaCrN の表面モフォロジーを AFM で観察した結果を示す。同図から、700℃および 540℃の成長温度で成長した表面には、数百 nm 程度の 2 回もしくは 4 回対称形の互いに繋がったグレインが形成さており、350℃で成長した表面には数十 nm 程度の球形のグレインが形成されていることが確認できる。なお、後者の表面粗さ(Root mean square: RMS)は 3.6 nm 程度であった。これは、成長温度を低くすることによってIII族原子のマイグレーションが抑制された結果であると考えることができ、Cr 原子のマイグレーションの抑制の効果が期待できる。

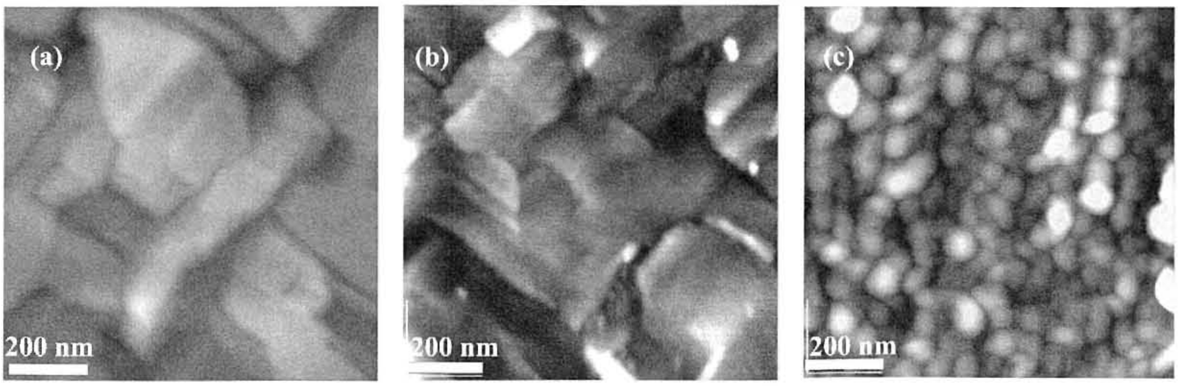


Fig. 4.34 各成長温度で成長した表面モフォロジー. それぞれ、(a) Ts = 700℃、(b) Ts = 540℃、(c) Ts = 350℃とした場合の結果を示している.

成長温度を 700, 540, 450, 350℃として成長した c-GaCrN に対して θ-2θ モードの XRD 測定を行った結果、MgO 基板および c-GaCrN とごく微小な h-GaCrN のピーク以外は観測されなかった。しかし、c-GaCrN のピークの半値幅は成長温度に対して大きく変化しており、c-GaCrN の結晶性の変化を示唆するこの結果に対して議論を進める。Fig. 4.35(a)は Cr の濃度が 0.2 % の c-GaCrN の試料に対する θ-2θ モードの XRD 測定で得た c-GaCrN(002)面からのピークの半値幅と、Scherrer の式[42]

$$t = \frac{0.9\lambda}{W \cos\theta} \tag{4.9}$$

を用いて見積もった成長方向のグレインサイズの成長温度依存性を示している。ここで用いた入射 X 線は、Co ターゲット X 線管から発生し、これを二結晶で単色化して $K\alpha_2$ 線の成分を除去したものである。なお、この θ-2θ モードの XRD 測定においては、横軸を θ としてスキャンしている。また式(4.9)において、λ は Co の特性 X 線の波長、W は c-GaCrN(002)のピークの半値幅の値、θ は c-GaCrN(002)のピークの位置(角度)をそれぞれ示している。Fig. 4.35(a)において、成長温度の減少とともに半値幅は増加し、すなわちグレインサイズは微小化してゆくことがわかる。この傾向は、Fig. 4.34 で示した AFM で観察したグレインサイズの変化とも対応している。なお、X 線のピークの半値幅の広がりに対して結晶のグレインサイズからの寄与以外を考慮に入れていないため、Fig. 4.35(a)の Sherrer の式で見積もったグレインサイ

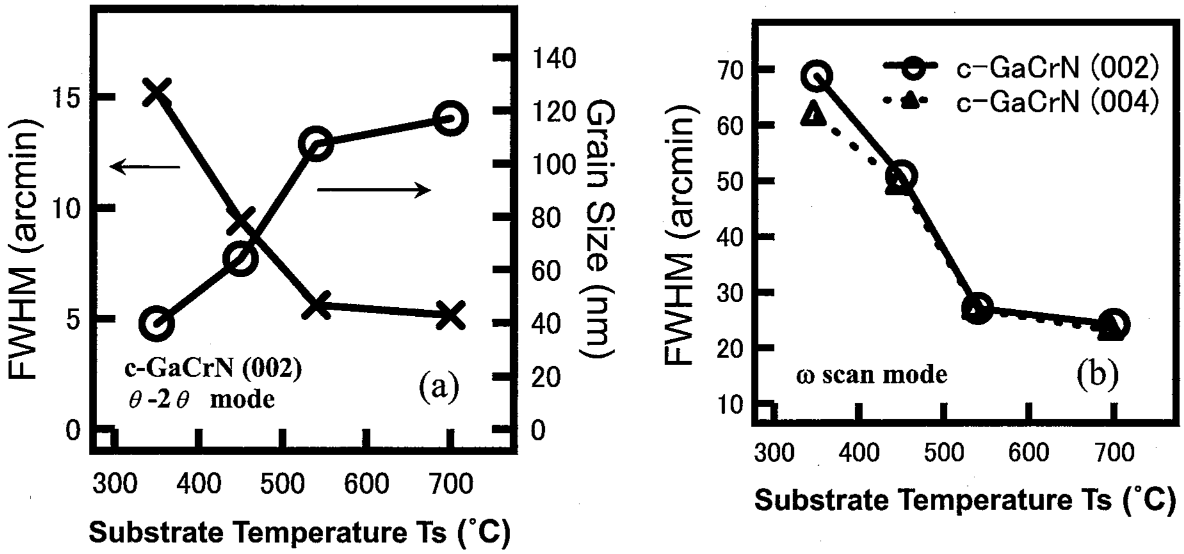


Fig. 4.35(a) XRD の ω-2θ モードでの測定における c-GaCrN(002)面からのピークの半値幅とグレインサイズの成長温度依存性. (b) c-GaCrN(002)と(004)面に対する XRD の ω スキャンモードによって得られたロッキングカーブの半値幅の成長温度依存性. なお、ω スキャン測定は c-GaCrN[100]方向にスキャンしている.

ズは、実際の値よりも小さく見積もっている可能性があることをここに付記しておく。

Fig. 4.35(b)は、c-GaCrN(002)面および(004)面に対する、ωスキャンモードの XRD 測定で得られたロッキングカーブの半値幅の成長温度依存性を示している。半値幅は成長温度の減少とともに劇的に増加し、成長温度 350℃とした試料に対する半値幅は 70 arcmin 程度にまで達し、成長温度を 700℃とした場合の 25 arcmin 程度と比べて 3 倍近く広がっている。ωスキャンモードの XRD 測定で得られたロッキングカーブの半値幅の広がりは、結晶のモザイク性やチルトの形成による広がりか、もしくは成長面方向も含んだグレインサイズの微小化による

広がりなどの寄与が考えられる。もしグレインサイズの微小化のみに寄与する場合、c-GaCrN(004)によるロッキングカーブの半値幅は c-GaCrN(002)からの値よりも、$\sin^{-1}\left(1/\sqrt{13}\right)/\sin^{-1}(1/2)$倍すなわち約 0.54 倍となるはずであるのに対し、モザイク性やチルトの形成のみに寄与する場合は 1 倍となるはずである。Fig. 4.35(b)においては、成長温度がいずれの場合も c-GaCrN(004)のカーブの半値幅が c-GaCrN(002)の値に対してほぼ 1 倍に近くなっていることから、c-GaCrN のロッキングカーブの半値幅の広がりは、成長温度に関わらずモザイク性やチルトの形成からの寄与が相当大きいものと考えることができる。一方、Fig. 4.34 の AFM で観察した成長温度を 350℃とした c-GaCrN のグレインサイズは、成長温度を 700℃とした場合のグレインサイズに比べて数倍近く小さく、従って成長温度の低下に伴うロッキングカーブの半値幅の増大の原因はこの面内方向のグレインサイズの減少からの寄与も大きいものと考えられる。すなわち、Fig. 4.35 において、成長温度を 350℃とした場合に、c-GaCrN(004)に対するロッキングカーブの半値幅が c-GaCrN(002)に対する値よりも小さい値(1 倍よりも小さくなっている)となっていることは、グレインサイズの微小化からの寄与を反映しているものと考えられる。

4.4.2 低温成長 c-GaCrN の Cr まわりの局所構造

Fig. 4.36 に、成長温度を 350℃および 700℃とした条件下で作製した Cr 濃度の異なる試料に対する、Cr の *K* 吸収端近傍の吸収スペクトルの高エネルギー側から抽出した XAFS 振動$\chi(k)$の縦軸を$k^3\chi(k)$としたものを示す。また、参照試料である NaCl 型 CrN と Al_2O_3(0001)基板上の $Ga_{0.99}Cr_{0.01}N$ に対して得られた$k^3\chi(k)$も併せて同図に示す。成長温度を 350℃とした試料からの XAFS 振動である Fig. 4.36(a), (b)と、700℃とした試料からのものである Fig. 4.36(c) ~ (e)でその振動周期や位相、振動形状が大きく異なることが観測できる。

次に、Fig. 4.36 で示した 1.5 ~ 12 $Å^{-1}$ の範囲の XAFS 振動$\chi(k)$をフーリエ変換し、それらの絶対値をとることによって得られた Cr 原子周りの動径分布関数を Fig. 4.37 に示す。また、同様にして得られた参照試料の Cr_2N の動径分布関数も Fig. 4.37(h)に示した。ここでは、4.3.4 と同様に Cr からの第二近接のカチオン原子からの散乱に起因するとみられるピーク A とピーク B に対する詳細な解析を行い議論を進める。4.3.4 では、成長温度を 700℃とした場合（Fig. 4.37(c) ~ (e)）には第二近接においてピーク A が支配的となっており、Cr 濃度が 0.5 %以上の試料では Cr 周りの局所構造が NaCl 型の CrN となっていることを示した。これに対し、成長温度を 350℃とした場合には、Cr 濃度が 0.5 %, 6 %の Fig. 4.37(a), (b)においてピーク A はほとんどみられず、ピーク B が支配的となっている。また Fig.4.37(a), (b)は、Cr が Ga サイトを置換した $Ga_{0.99}Cr_{0.01}N$ の Fig. 4.37(g)と、第一近接、第二近接を含む 3.2 Å までの範囲でほぼ同一の動径分布であることが観測できる。以上の結果から、成長温度を 350℃とした場合には、700℃とした場合と異なり、Cr を 6 %までドープしても、局所的に NaCl 型の CrN を形成することはなく、Cr 原子が Ga サイトを置換した位置にドープされていることを定性的に示した。

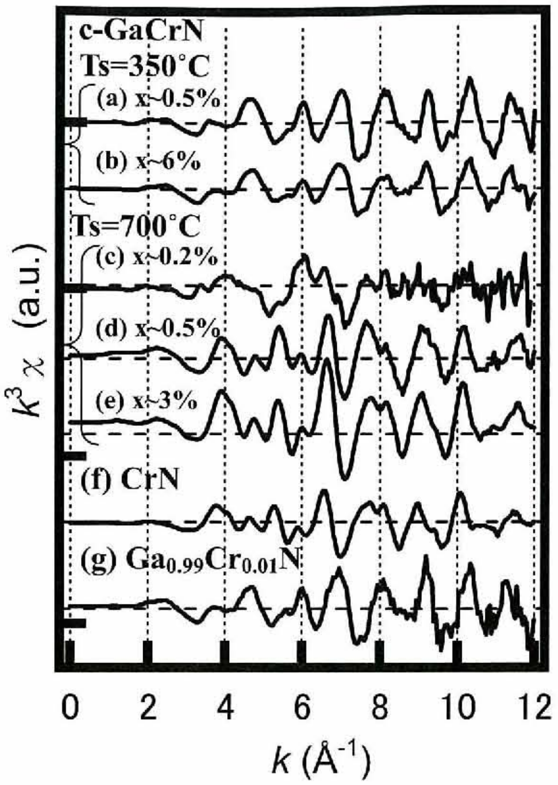


Fig. 4.36 c-GaCrN および参照試料からの XAFS 振動.

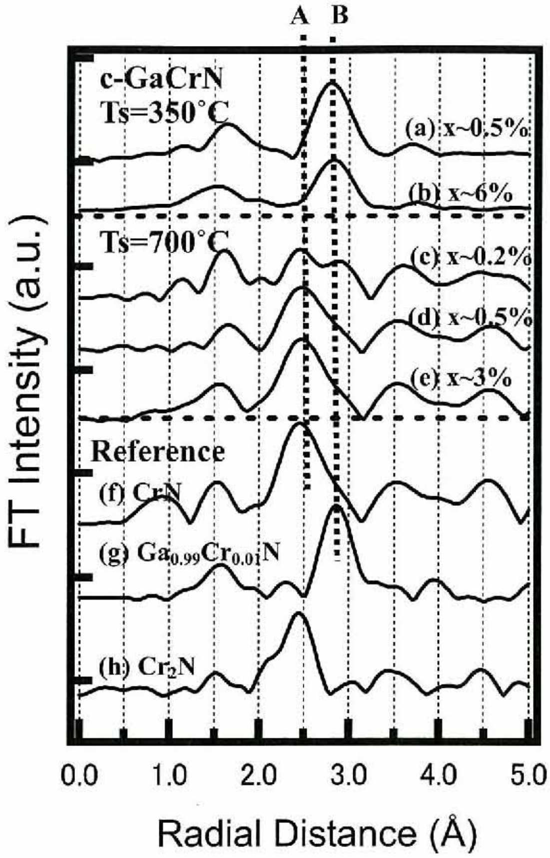


Fig. 4.37 XAFS 測定から得られた c-GaCrN および参照試料における Cr 周りの動径分布関数.

より定量的な議論とするために、McKale データベースを用いて XAFS の公式による XAFS 振動のカーブフィッティングを行った。Table 4.2 は、Fig. 4.37(a) , (b)および参照試料である NaCl 型 CrN と Al_2O_3 基板上 $Ga_{0.99}Cr_{0.01}N$ のピーク A およびピーク B にウインドウ関数を乗じてこれらのみを抽出し、1.5 ~ 12 Å^{-1} の範囲で逆フーリエ変換をしたデータに対して、式(3.5)の XAFS の公式で McKale データベースを用いてカーブフィッティングを行うことで得られた、フィッティングパラメータ(散乱原子、配位数 N、動径距離 R、デバイ・ワーラ因子 DW、平均自由行程 MF、R 値)を示している。

Fig. 4.38 (a)は、Fig. 4.37 (a)のピーク B のみを抽出し、逆フーリエ変換をして得られた XAFS 振動 $\chi(k)$ とそれにカーブフィッティングさせた関数を示している。また、そのフィッティング関数が Fig. 4.37 (a)のピーク B に対してもフィットしている様子を Fig. 4.38 (b)に示す。このフィッティング

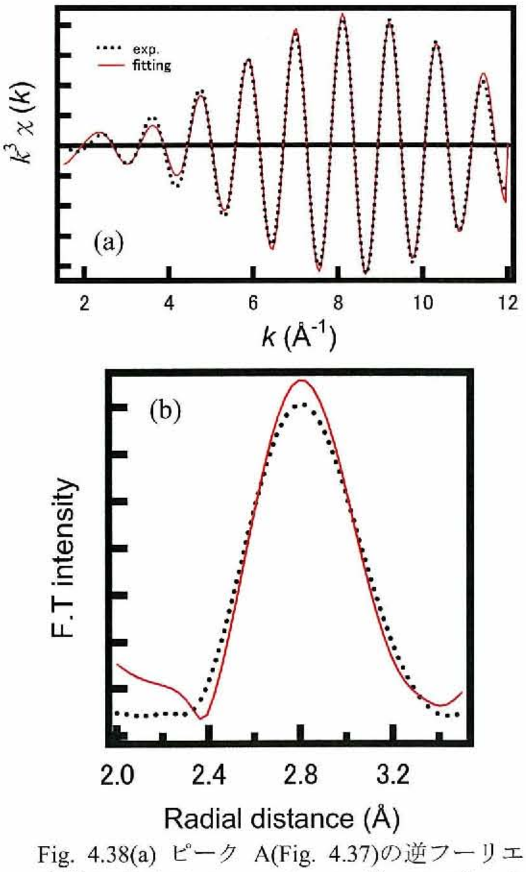


Fig. 4.38(a) ピーク A(Fig. 4.37)の逆フーリエ変換に対するフィッティング. (b) ピーク A(Fig. 4.37)のフーリエ変換に対するフィッティング.

の結果、Cr 濃度が 0.5 %の c-GaCrN の試料において、Cr からの第二近接として最適にフィットする散乱原子は Ga であり、配位数 N は 11.5、動径距離は 3.20 Å となった。これらの値は、Cr 原子が c-GaCrN の Ga サイトに置換した場合に考えられる Cr 原子からの第二近接の配位として妥当であり、ピーク B の起源がこれに相当することが示された。

このピーク B は Cr 濃度が 6 %の試料における動径分布関数(Fig. 4.37 (b))にもみられ、これに対するカーブフィッティングの結果、配位数 N が 6.6, 動径距離 R が 3.20 Å なるフィッティングパラメータが得られた。ここで、同結果が T_d 対称性における配位数 12 に対して小さい値となっているのは、用いた解析ソフト REX2000 で Fig. 4.37 のフーリエ変換強度(縦軸)の大きさを、一つのパラメータである配位数 N に反映させた結果に起因するものとみられる。Cr 濃度が高い試料においては、蛍光X線法における試料での入射 X 線の吸収量と検出する蛍光X線強度の間に非線形性が生じ [43]、また 19 素子ディテクター(SSD)のフォトンのカウンティングレートのデッドタイム(dead time)が発生することが知られており、これらの影響も大きいものと考える。いずれにせよ、Fig. 4.37(b)においては NaCl 型 CrN やその他の析出相に起因するピークはみられず、成長温度を 350℃として結晶成長した Cr 濃度が 6 %の c-GaCrN の試料においても、ほとんどの Cr 原子が c-GaN へ固溶したものと考えられる。すなわち以上の結果から、成長温度を 700℃とした場合には Cr の固溶度が 0.2 %以下であったのに対して、低温成長によって NaCl 型 CrN の析出を抑え、固溶度を 6 %近くにまで上げることができたと結論づけることができる。

Table 4.2 Fig. 4.37 のピーク A およびピーク B に対するフィッティングパラメータ.

Sample	Object in Fig. 4	Scattering atom	N	R (Å)	DW	MF	R factor (%)
CrN	**Peak A**	**Cr**	**12.3**	**2.94**	**0.03**	**4.5**	**0.96**
***GaCrN on Al2O3**	**Peak B**	**Ga**	**6.2**	**3.20**	**0.05**		
c-GaCrN Cr ~6 %	**Peak B**	**Ga**	**6.6**	**3.20**	**0.08**	7.2	**2.5**
Cr ~ 0.5 %	**Peak B**	**Ga**	**11.5**	**3.18**	**0.08**	6.7	**1.9**

Fig.4.37 と同様の試料に対する Cr の *K*-edge 近傍の XANES スペクトルを Fig. 4.39 に示す。同図において、成長温度を 350℃とした試料に対する(a), (b)のスペクトル形状は、成長温度を 700℃とした試料に対する(c) ~ (e)の形状や、NaCl 型 CrN に対する(f)の形状とは大きく異なっている一方で、(g)の形状と類似しており、これは Cr 周りの原子配位の対称性、電子状態が Cr が置換型でドープされた GaCrN のものと同等であることを示唆している。

Cr 濃度 c-GaCrN の Fig. 4.39(a), (b)のスペクトル形状で、重要な点は次の 2 点であると考える。

(1) *K* 吸収端の頂上であるピーク β が、NaCl 型 CrN のものに対して低エネルギー側にケミカルシフトしている。これについては 4.3.4 で詳述したが、その中でシフトを議論した Fig.

4.26(c)のもの(すなわち Fig. 4.39(c))よりも、さらに低エネルギー側にシフトしている。

(2) 1*s* 状態から 3*d* 状態への遷移であるピーク α が、NaCl 型 CrN のスペクトルに対して明確に増大している。Cr 周りの局所構造が、反転対称性(inversion symmetry)を持たない T_d 対称性であるために、N 原子の *p* 軌道と Cr イオンの *d* 軌道の部分的混成が起こり、O_h 対称性の場合に禁制の電子双極子遷移であった 1*s* から 3*d* への遷移が、部分的に許容遷移となったためであると考えられる。またこの Fig. 4.39(a), (b)において明確に現れたピーク α が、2 つに分裂していることも観測できる。分裂した 2 つのピーク間のエネルギー差は 1.3 eV であり、これは Cr 原子が T_d 対称性をもった結晶場中に存在することによる、*d* 軌道の結晶場分裂を反映したものであると考える。

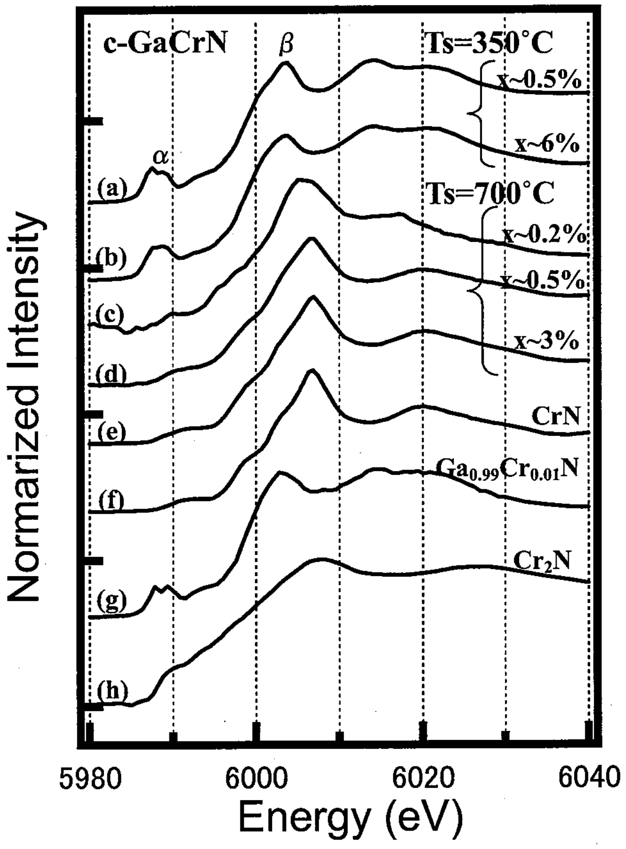


Fig. 4.39 c-GaCrN の各試料および参照試料の XANES スペクトル.

4.4.3 低温成長 c-GaCrN の磁化特性

Fig. 4.40 は、成長温度を 350℃および 700℃として作製した c-GaCrN の試料の磁化特性(M-H 曲線)を示している。同図から飽和磁化、残留磁化、保磁力が、成長温度や試料中の Cr 濃度に大きく依存しているとわかる。低温成長の c-GaCrN は、700℃で成長したものに対して残留磁化や保磁力が Cr 濃度に関わらず小さくなっている。しかし Cr 濃度(0.2 %)の同じ試料で比較すると、飽和磁化の値は成長温度を 350℃とした試料の方が 700℃とした試料よりも 2 倍程度大きくなっている。また、低温成長の c-GaCrN において Cr 濃度が 0.2 %の試料と 6 %の試

料を比較すると、低濃度の試料の飽和磁化の方が 3 倍程度大きくなっていることわかる。このような飽和磁化、残留磁化、保磁力と、成長温度や Cr 濃度との関係を以下で詳細に検討する。

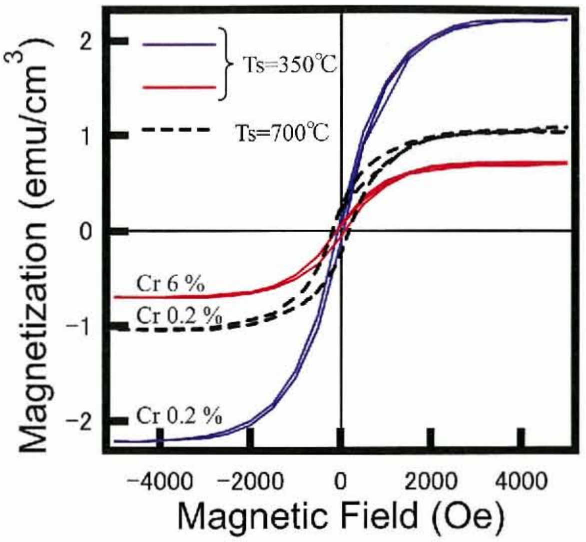


Fig. 4.40 成長温度を 350℃および 700℃として成長した c-GaCrN の磁化特性. 測定温度は 300 K とした.

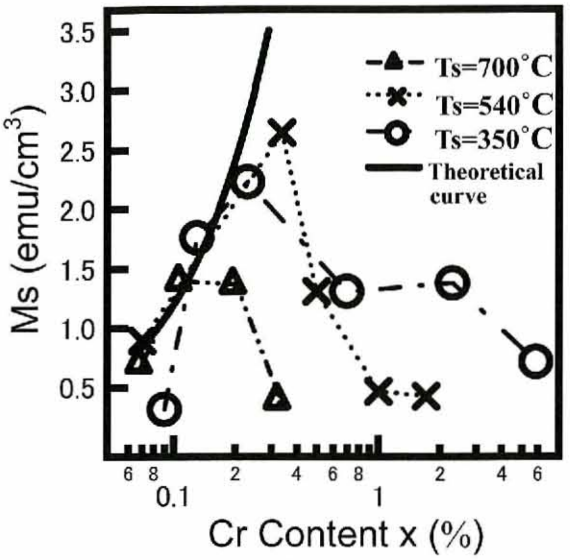


Fig. 4.41 各成長温度で作製した c-GaCrN の飽和磁化の Cr 濃度依存性.

Fig. 4.41 は、成長温度を 700, 540, 350℃として作製した c-GaCrN の試料に対して測定した M-H 曲線の飽和磁化 *Ms* を Cr 濃度に対してプロットした図である。同図内に示した実線の曲線は、Cr を 3 価とし、ドープした全ての Cr 原子が強磁性に寄与した場合における、式(4.5) の $Ms = N_{Cr} g \mu_B S_{Cr}$ で見積もった飽和磁化 *Ms* の値を表している。Fig. 4.41 において、Cr が低濃度の領域では、全ての成長温度の場合に対して飽和磁化 *Ms* は Cr 濃度に対して実線で示した曲線に沿って増加している。しかし、いずれの成長温度の場合にも、ある濃度を超えれば、Cr 濃度に対して飽和磁化 *Ms* の値が減少してゆく。

成長温度を 700℃とした場合、c-GaCrN が飽和磁化を持つ(強磁性となる)Cr 濃度の範囲は 0.1 ~ 0.3 %程度と狭い。しかし、成長温度を低くするに従って強磁性を示す範囲が高濃度側へ広がってゆくことが観測できる。すなわち、成長温度を 540℃とした場合にはその範囲は 0.1 ~ 1 %程度、成長温度を 350℃とした場合には 0.1 ~ 6 %程度となっている。

成長温度が 700℃の場合に Cr 濃度が 0.3 %以上でほとんど強磁性を示さないことは、4.3.4 や 4.3.5 での議論から、ドープした Cr が局所的に NaCl 型 CrN を形成し強磁性に寄与しなくなることに起因すると考えられる。また、成長温度を 540, 350℃と低くすることによって強磁性を示す範囲が高濃度側へ広がってゆくことは、4.4.2 の XAFS 測定を用いた議論から、低温成長によって Cr 原子の NaCl 型 CrN の形成を抑え、高濃度のドープに対しても Cr が c-GaN に固溶したことに起因すると考えられる。

しかしこの場合にも、NaCl 型 CrN の形成が認められないにも関わらず、Cr 濃度の増加とともに飽和磁化 *Ms* の値は徐々に減少してゆくことも観測された。この原因を追究するために、成長温度を 350℃として作製した異なる Cr 濃度の c-GaCrN の飽和磁化 *Ms* の測定温度依存性(*Ms* -T)の結果を Fig. 4.42 に示す。これは、各温度で M-H 測定を行い、5 kOe までの比較的低

磁場で飽和した飽和磁化 *Ms* の値を抽出してプロットしたものである。同図の飽和磁化プロットは、Cr 濃度が 0.2 %と 6 %のいずれの場合においてもキュリー則$\propto C/T$ (*C* はキュリー定数)に従っており(カーブフィッティングした曲線を図中の実線と破線で示した)、これらの試料が強い超常磁性(Super-paramagnetic)成分を含むことを示唆している。この測定温度の減少にともなう飽和磁化の急激な増加傾向は、特に 20 K 以下で、また Cr が高濃度の(6 %)の試料でより顕著にみられることがわかる。また、これらの実線と破線で示したキュリー則に従う曲線を、測定した最低温度の 6 K よりもさらに低温側に外挿してゆくと、飽和磁化の値は Cr が高濃度の 6 %の場合の方が 0.2 %の場合に比べて大きくなってゆくことがわかる。なお、Kim ら [30)] も h-GaCrN において Cr 濃度が 10 %と高い試料において、キュリー則に従って低温で磁化が劇的に増加する傾向を観測している。

Fig. 4.43 は、Cr 濃度が 0.2 %の試料における、M-H 曲線から求めた保持力 *Hc* と残留磁化 *Mr* (*Mr*/*Ms* として表した)を、作製した成長温度に対してプロットしたものを示す。同図において、保持力 *Hc* および残留磁化 *Mr*/*Ms* の値はともに成長温度の低下とともに減少しており、低温成長した c-GaCrN の M-H 曲線が Fig. 4.40 のとおり”やせ細った”(emaciated)ヒステリシス特性となっていることを示している。

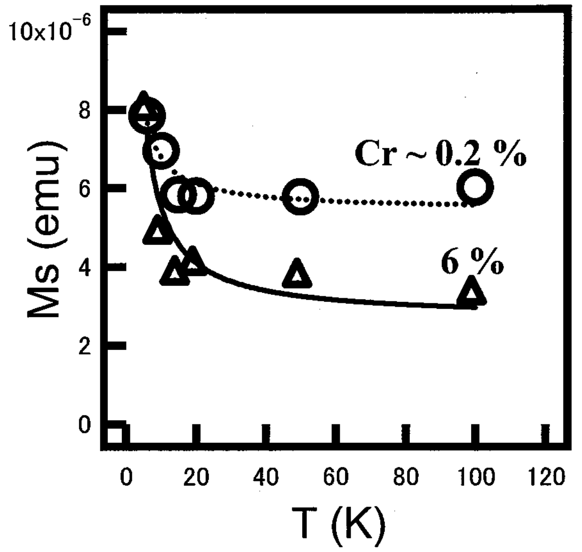


Fig. 4.42 低温成長の c-GaCrN の飽和磁化の温度依存性.

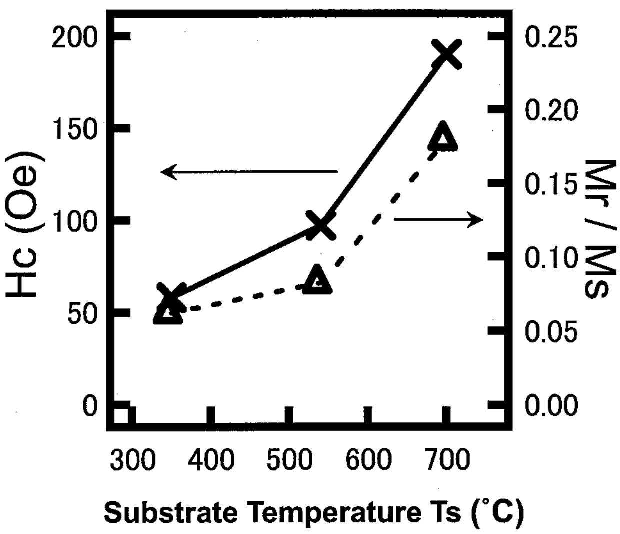


Fig. 4.43 保持力と残留磁化の試料作成時の成長温度依存性.

以上のように、低温成長した c-GaCrN において Cr の固溶度が増大にしているにも関わらず、*Ms* -T 曲線がキュリー則に従い、M-H 曲線が高温成長したものに比べてやせ細ったヒステリシス特性となることは、強磁性的なスピンの結合(coupling)のネットワークが試料内で単一(homogenious)となっていないことを示している。Fig. 4.33 や Fig. 4.34 で示したとおり、低温で成長した試料においては、分離した数十 nm 程度の小さな多数のグレインの存在やそれに伴う多数のグレイン間の境界(grain boundary)の存在が試料内のスピン輸送を散乱し、これが単一な強磁性のネットワークを分離しているものと考えられる。また、成長温度を 700℃として作製した c-GaCrN の抵抗率は 5 Ωcm 程度であったことに対し(本研究においてはホール

測定が不可能な程度に高抵抗である)、350℃として作製した c-GaCrN の場合には抵抗率の測定が不能なほど高抵抗であったことから考えて、低温成長の試料においては強磁性に寄与するキャリア(ホッピング伝導する d 電子を含む)が欠乏していることも、強磁性的特性を弱化させている原因であると考えられる。

Fig. 4.44 に、成長温度を 350℃とし、Cr が 0.2 %の試料に対する磁場中冷却(field cooling: FC)後と、ゼロ磁場冷却(zero field cooling: ZFC)後の残留磁化 Mr の温度依存性(Mr -T)を示す。すなわち、300 K で消磁した試料に対し 1 T(FC)を印加しながら 6 K まで降温した後、外部磁場を 0 Oe として磁化の温度依存性を昇温させながら測定(すなわち残留磁化の温度依存性を測定)した結果を FC 後測定として示し、300 K で消磁した試料に対し磁場を印加しない状態(0 Oe)で 6 K まで降温したあと 1 T の外部磁場を印加し、その後外部磁場を 0 Oe として磁化の温度依存性を(0 Oe の状態のままで)昇温させながら測定した結果を ZFC 後測定として示した。Fig. 4.44 において、低温領域(約 60 K 以下)で FC 後測定で得られた曲線と ZFC 後測定で得られた曲線の間で分裂していることがわかる。これは、微小強磁性クラスター間のブロッキング現象に基づく結果であることを示唆しており、同試料において前述の超常磁性状態となっていることをさらに確証する結果であるといえる。なお、本測定の最高温度である 350 K でも残留磁化が残っていることから、ブロッキング温度は 350 K 以上であると考えられる。

超常磁性の磁化特性は Langevin 関数

$$L(a) \equiv \coth a - \frac{1}{a} \tag{4.9}$$

$$a = \frac{g\mu_B JH}{kT} \tag{4.10}$$

に従うことが知られており[44]、Fig. 4.45 の消磁後の M-H 曲線(初磁化曲線)ともよくフィットしていることが確認できる。

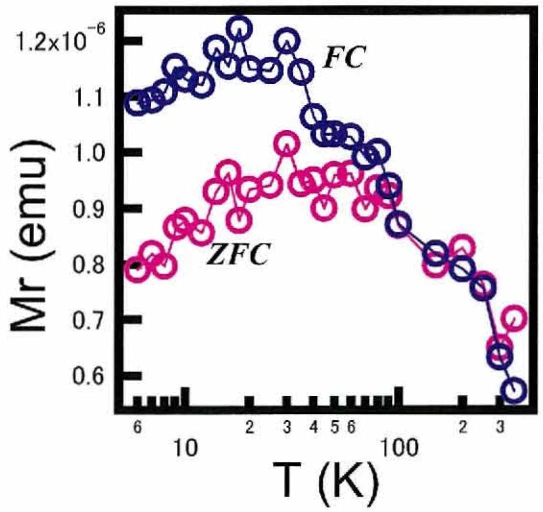


Fig. 4.44 ZFC 後および FC 後に測定した 350℃で成長した c-GaCrN の残留磁化の温度依存性.

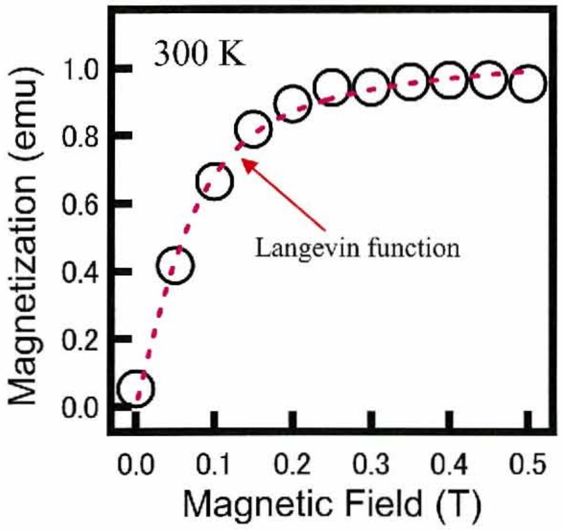


Fig. 4.45 成長温度を 350℃として成長した c-GaCrN の M-H プロットと Langevin 関数によるフィッティング.

4.5 まとめ

ECR-MBE 法で作製した Al_2O_3(0001)基板上 GaCrN において立方晶の導入が確認された報告をもとに、フォトルミネッセンスを用いて Cr のドープが立方晶への相転移を促進することを示した。この原因が、ホールを介在した立方晶の安定化のモデルで説明できることを示し、これを応用して c-GaCrN の創製の可能性に言及した。

MgO(001)基板上に RF-MBE 法で準安定相である c-GaN を成長し、この上に c-GaCrN(001)の結晶成長を行った。まず成長温度を 700℃として成長し、以下のような点を明らかとした。

(1) 結晶構造について

c-GaCrN(001)がエピタキシャル成長していることを XRD(θ-2θモードおよび逆格子マッピング)や PL 測定, TEM を用いて示した。また、少量の Cr のドープが六方晶の含有率を低減させる可能性も示した。

(2) Cr のドーピング特性と結晶性の V/III 比依存性について

SIMS を用いて成長条件と Cr の c-GaN へのドーピング特性との関係を検討し、成長温度が低く、V/III 比の高い(N-rich)で最も Cr のドーピング量が増加することを見出した。また、N-rich 条件下での結晶成長は結晶性を悪化させるが、Ga-rich 条件下で成長した場合にみられるような Ga_4Cr の析出等は見られないことを XRD によって確認した。

(3) Cr 周りの局所構造と磁化特性について

XAFS 測定によってドープした c-GaCrN(成長温度を 700℃として成長した場合)における Cr 原子まわりの局所構造を検討し、Cr 原子を 0.5 %以上ドープした場合には、殆どの Cr 原子が局所的に NaCl 型 CrN を形成していることを示した。また、Cr 原子が部分的に Ga サイトを置換した Cr 濃度が 0.2 %の c-GaCrN が、室温で強磁性を示すことを SQUID 測定によって明らかにした。

次に、更なる固溶度の改善を目指して c-GaCrN の低温成長を試み、その評価を通じて以下のような点を明らかとした。

(1) 低温成長 c-GaCrN の結晶構造と結晶性について

成長温度を 540℃, 350℃と下げてゆくに従い、結晶性の悪化はみられるものの立方晶系を保っていることを RHEED や XRD にて確認した。

(2) 低温成長 c-GaCrN における Cr まわり局所構造と Cr の固溶度について

XAFS 測定によって、成長温度を 350℃として成長した場合には Cr 濃度が 6 %程度の c-GaCrN であっても、大部分の Cr 原子が Ga サイトに置換した位置にあることを示した。

(3) 磁化特性の成長温度依存性について

SQUID による磁化測定の結果から、成長温度を 700℃として成長した c-GaCrN には Cr 濃度が 0.3 %以上で(比較的低磁場下での)飽和磁化が殆ど無くなるのに対し、成長温度を 350℃とした場合には 6 %程度まで飽和磁化が残留することを示した。また、低温で成長した場合には保持力・残留磁化ともに小さい値となるような超常磁性的な磁化特性となることにも言及した。

第 4 章　参考文献

1) S. Shanthi, M. Hashimoto, Y. K. Zhou, S. Kimura, S. Emura, S. Hasegawa, N. Hasuike, H. Harima and H. Asahi, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 092102.
2) 赤崎勇, 「Ⅲ族窒化物半導体」培風館 (1999) 168-178.
3) S. V. Novicov et al. J. Vac. Sci. Technol. **B23** (2005) 1294.
4) V. A. Chitta, J. A. H. Coaquira, J. R. L. Fernandez, C. A. Duarte, J. R. Leite, D. Schikora, D. J. As, K. Lischka and E. Abramof, Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 3777.
5) F. Takano, H. Ofuchi, J. W. Lee, K Takita, H. Akinaga, Physica **B376** (2006) 658.
6) S. Kimura, S. Shanthi, Y. K. Zhou, M. S. Kim, S. Kobayashi, S. Emura, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, S. Hasegawa and H. Asahi, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 76.
7) M. Hashimoto, H. Tanaka, R. Asano, S. Hasegawa, and H. Asahi, Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 4191.
8) S. Shanthi, M. Hashimoto, Y. K. Zhou, S. Kimura, M. S. Kim, S. Emura, N. Hasuike, H. Harima, S. Hasegawa, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and H. Asahi, J. Appl. Phys. **98** (2005) 013526.
9) Y. Cui, V. K. Lazorov, M. M.Goetz, H. Liu, D. P. Robertson, M. G. Josifovska, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 4666.
10) G. M. Dalpian and S. Wei, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 216401.
11) E. A.Choi, J. Kang and K. J. Chang, Phys. Rev. **B74** (2006) 245218.
12) M. Schilfgaarde, O.N. Mryasov, Phys. Rev. **B63** (2001) 233205.
13) 例えば、D. Wang, T. Hiroya,a, M. Tamura, M. Ichikawa and S. Yoshida, J. Cryst. Growth **216** (2000) 44.
14) 例えば、P. Hill, D. I. Westwood, L. Haworth, J. Lu and J. E. Macdonald, J. Vac. Sci. Technol **B15** (1997) 1133.
15) D. N. Talwar, Phys. stat.sol. (b) **235** (2003) 254.
16) R. C. Powell, N. E. Lee, Y. W. Kim, J. E. Greene, J. Appl. Phys. **73** (1993) 189.
17) 多田宏之, 北村芳宏, 岩橋洋平, 折原操, 土方泰斗, 矢口裕之, 吉田貞史, 第 65 回応用物理学会学術講演会講演予稿集 (2004) 2p-T-9.
18) 木村重哉, 大阪大学工学研究科電子情報エネルギー専攻　修士論文 (2004)
19) W. C. Hughes, W. H. Rowland, Jr., M. A. L. Johnson, S. Fujita, J. W. Cook, J. Ren and J. A. Edmond, J. Vac. Sci. Technol. **B13** (1995) 1571.
20) U. Häussenrmann, P. Viklund, M. Boström, R. Norrestam and S. I. Simak: Phys. Rev. **B 63** (2001) 125118.
21) 日本金属学会, 「金属データブック」(改訂 3 版), 丸善 (1997) 86 - 92.
22) I. Berishev, E. Kim, A. Fartassi, M. Sayahi and A. Bensaoula: J. Vac. Sci. Technol. **A 17** (1999) 2166.
23) I. Gorezyca, A. Svane and N. E. Christensen: Phys. Rev. **B 60** (1999) 8147.
24) B. C. Cullity, Elements of X-ray Diffraction (Addison-Wesley, Reading, MA, 1956)

25) T. Kikuchi, K. Miyauchi, M. Wada and T. Ohachi, J. Cryst. Growth **275** (2005) e1215.
26) R. Kimura, T. Suzuki, M. Ouchi, K. Ishida and K. Takahashi, J. Cryst. Growth **278** (2005) 411.
27) B. He, X. Zhang, S. Wei, H. Oyanagi, S. V. Novikov, K. W. Edmonds, C. T. Foxon, G. Zhou, Y. Jia, Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 051905.
28) M. Hashimoto, H. Tanaka, S. Emura, M. S. Kim, T. Honma, N. Umesaki, Y. K. Zhou, S. Hasegawa and H. Asahi, J. Cryst. Growth **273** (2004) 149.
29) K.Sato, and Kataya-Yoshida, Jpn.J .Phys. **40** (2001) L485.
30) J. J. Kim, H. Makino, M. Sakurai, D. C. Oh, T. Hanada, M. W. Cho, T. Yao, S. Emura, K. Kobayashi, J. Vac. Sci. Tecnol. **B23** (2005) 1308.
31) H. X.Liu, Stephen Y. Wu, R. K. Singh, Lin Gu, David J. Smith, N. R. Dilley, L. Montes, M. B. Simmonds, N. Newman, Appl. phys. Lett. **85** (2004) 4076.
32) X. Y. Cui, B. Delley, A. J. Freeman, and C. Stampfl, Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 016402.
33) K. Sato, P. H. Dederichs, H. Yoshida, J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 024717.
34) Thaddeus B. Massalski, “Binary alloy phase diagram”, ASM International **2** (1990) 1295.
35) H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnár, A. Segmüller, L. L. Chang and L. Esaki, Phys. Lev. Lett. **63** (1989) 1849.
36) 竹田美和, 第 51 回応用物理学関係連合講演会　講演予稿集 (2004) 19p-ZX-1.
37) 大野英男,「半導体結晶成長」コロナ社 (1999) 95.
38) 伊藤智徳, 第 51 回応用物理学関係連合講演会　講演予稿集 (2004) 19p-ZX-2.
39) S. Kobayashi, S. Shanthi, S. Kimura, Y.K. Zhou, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, J. Cryst. Growth **308** (2007) 58.
40) R. K. Singh, Stephen Y. Wu, H. X. Liu, Lin Gu, David J. Smith and N. Newman, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 012504.
41) M. B. Haider, R. Yang, H. Al-Brithen, C. Constantin, D. C. Ingram, A. R. Smith, G Caruntu and C. J. O’Connor, J. Cryst.Growth **285** (2005) 300.
42) 早稲田嘉夫, 松原英一郎,「X 線構造解析」 内田老鶴圃 (1998) 121.
43) S. Emura, T. Morinaga, J. Takizawa, M. Nomura, K. R. Bauchspiess, T. Murata and K. Harada, Phys. Rev. **B47** (1993) 6918.
44) 太田恵造, 「磁気工学の基礎 II」 共立出版 (1973) 337.

第5章　Si基板上多結晶GaCrNの創製とその物性

これまで述べてきた III 族窒化物希薄磁性半導体の結晶成長で用いた Al_2O_3(0001)基板やMgO(001)基板、h-GaN(0001)テンプレートはいずれも絶縁性の基板であるが、これらの基板を用いると試料の裏面(基板側)から電極を取ることができず、デバイスへの加工プロセス上制約がある。これに対し、Si 基板や GaAs 基板上に GaCrN を作製すると、光学デバイス・電子デバイスへの加工上自由度が高くなる。第 5 章では、現在のエレクトロニクスを支える Si テクノロジーと新機能材料である磁性半導体とを融合できるという観点から意義のある、Si 基板上に GaCrN を作製した研究の結果を報告する。

4.2 で述べた通り Si 基板と GaN との間には 16 %以上もの格子不整合があり、Si 基板上に GaN をエピタキシャル成長する際にはその不整合を緩和する技術が必要であり、さまざまな研究機関でその研究が進められている [1]。希薄磁性半導体である GaCrN を Si 基板上に作製した研究としては、Si(111)基板を用いた Yamaguchi ら [2]の報告などが挙げられる。ここで、通常六方晶 GaCrN をエピタキシャル成長させるためには Si(111)を用いるが、本研究では Si(001)を用いて GaCrN の成長を行った。Si(001)は立方晶での結晶成長を期待する面方位であるが、その格子不整合の大きさや立方晶の準安定性、閃亜鉛鉱構造とダイヤモンド構造との違いなどにより、以下の結果で示すような六方晶のグレインで構成された多結晶薄膜となっていることが確認された。

1.1.3 でも述べた通りこの多結晶 GaN については、単結晶と同等程度に発光し、点欠陥が低減されたと考えられる実験結果を示した報告 [3]があるという点で興味深い。一方で、1.1.4 でも述べたとおり、Nakano ら [4]は理論計算により GaCrN の強磁性状態は、酸素や窒素空孔などの点欠陥の存在によって弱化することを報告している。本研究では、多結晶で GaCrN を結晶成長することがこれら点欠陥の生成を抑え、単結晶の GaCrN よりも強磁性状態の増大を図り得る可能性を考え、Si 基板上に多結晶 GaCrN を創製する研究を進めた。

以下に、Si(001)基板上での GaCrN の結晶成長とその構造評価、光学特性、磁化特性について議論する。

5.1 結晶成長と構造評価

試料の作製は ECR-MBE 法によって行った。2.1.2 で述べたような HF 処理によって酸化膜を除去した Si(001)基板を 700℃でサーマルクリーニングし、540℃で数 nm 程度の GaN の低温バッファー層を堆積させた。この時、RHEED の Si(001)からのストリークパターンは完全に消失し、ハローパターンへと移行した。これを 700℃まで昇温し、10nm の GaN バッファー層を成長したのち、620℃で Cr 濃度の異なる GaCrN を成長した。なお、成長時の V/III 比は III 族のメタリックなドロップレットができない N-rich 条件とし、成長速度は 100 nm/h とした。Fig. 5.1 に成長後の GaN と GaCrN の RHEED パターンを示す。いずれもリングパターンとなっており、ランダムな方位を持つ微結晶で構成された多結晶となっていることが窺える。また表面モフォロジーは、Fig. 5.2 の AFM 像から 80 ~ 100 nm 程度の互いに繋がったグレインを

形成した様相を呈しており、Fig. 5.3 のラインプロファイルをみると最大高低差が 10 nm 程度凹凸となっている。

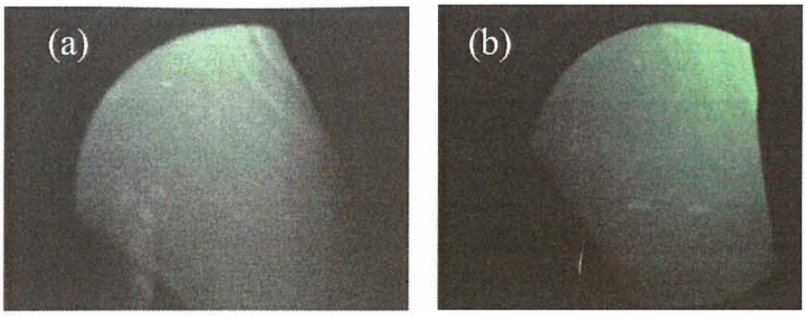


Fig. 5.1 Si(001)基板上(a)GaN および(b)GaCrN の RHEED パターン.

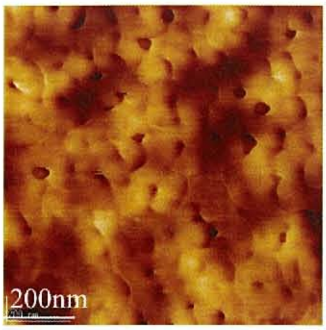


Fig. 5.2 AFM による Si(001)基板上 GaN の表面モフォロジー.

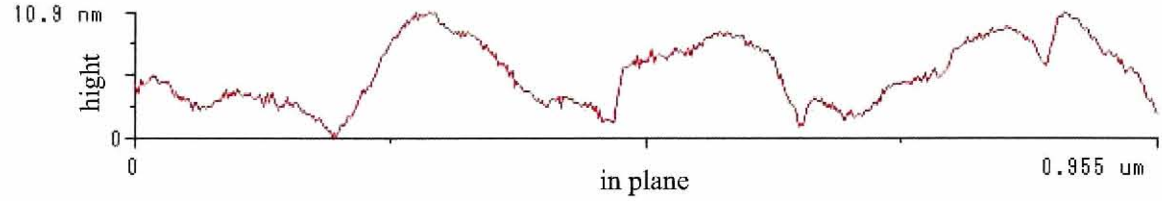


Fig. 5.3 AFM による Si(001)基板上 GaN の表面のラインプロファイル.

Fig. 5.4 に Si(001)基板上に作製した GaN および GaCrN の XRD の θ-2θスキャンの結果を示す。h-GaCrN(0002)からの回折ピークが支配的にみられるが、h-GaCrN(10-10), (10-11), (10-12), (10-13)からのピークも観測され、c 軸配向した成分を主成分とする多結晶であることがわかる。一方で、Si(001)に対してエピタキシャル関係にある c-GaCrN(001)のピークは全く観測されていない。低温バッファー層を堆積した時点で RHEED がハローパターンとなっており、アニールしても変化がなかったことから、Si(001)の格子面の情報を全く引き継がず、少しずつ安定な c 軸に配向していきながら結晶成長が進んでいったものと考えられる。

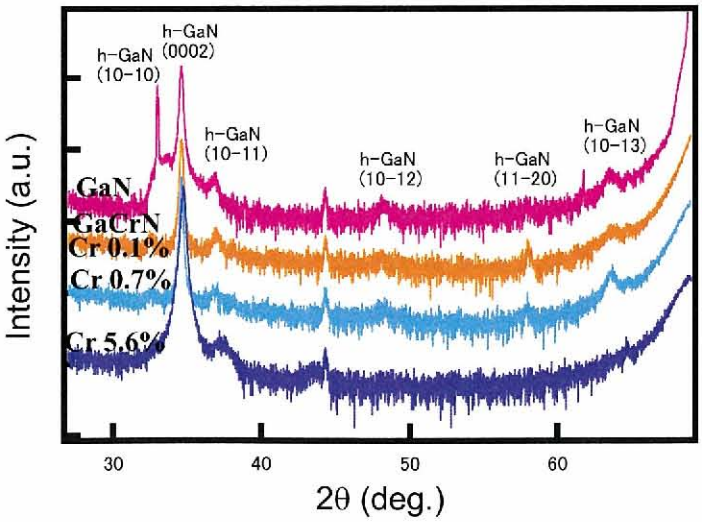


Fig. 5.4 Si 基板上 GaN および GaCrN に対する XRD の θ-2θ スキャンの結果.

5.2 Cr まわりの局所構造

3.2.1 や 4.3.4 と同様に、Si 基板上に作製した多結晶 GaCrN の試料に対しても XAFS 測定とその解析を行い、Fig. 5.5 に示すような Cr 周りの動径分布を得た。同図において、Fig. 5.5(a)の Cr 濃度が 5.6 %の試料の動径分布と(c)の 0.7 %の試料の動径分布が明らかに異なっている。すなわち、前者は Fig. 5.5(d)の NaCl 型 CrN の動径分布に対応し、後者は(e)の Cr が Ga サイトに置換した GaCrN の動径分布に対応したピーク位置となっている。この結果は、Cr の固溶限界が 0.7 %と 2.5 %の間にあることを示している。

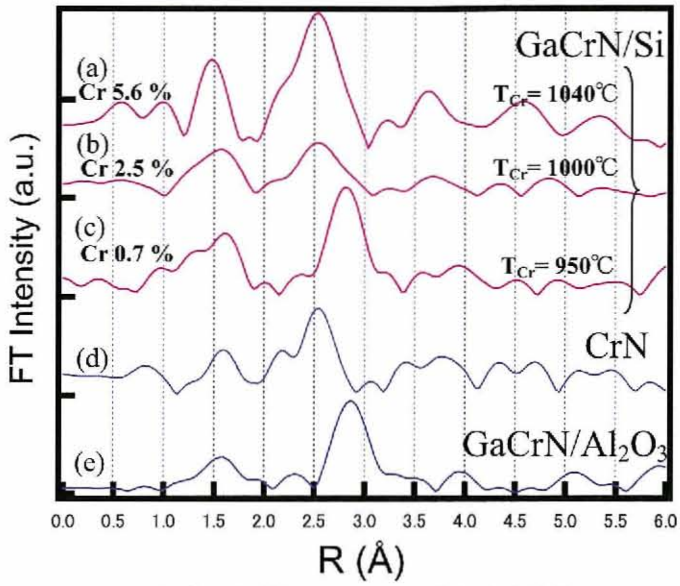


Fig. 5.5 XAFS 測定から得られた Si(001)基板上多結晶 GaCrN の Cr 周りの動径分布関数.

Fig. 5.6 は、Cr 濃度が 0.7 %の多結晶 GaCrN の試料における Cr まわりの動径分布関数を XAFS 測定によって得たものである。なおこれは Fig. 5.5(c)の動径分布関数に対応しているが、XAFS 振動の抽出過程の任意性により若干異なった形状となっている。Fig. 5.6 に示したピーク A および B, C に対して、別個にウインドウ関数をかけてそれぞれ抽出し、逆フーリエ変換を行った結果(赤い実線)と、これらに対して McKale データベースを用いて式(3.5)によってフィッティングした結果(破線)とを重ねて Fig. 5.7 に示す。また、このフィッティングによって得られた各パラメータを Table 5.1 に示す。第一近接のピーク A は配位数が 3.7 で四面体配位に近く、動径距離が 2.01 Å と置換型 GaCrN よりも多少長い値を示しているが、妥当な値となっている。また、第二近接のピーク B の Ga の動径距離 3.19 Å も、置換型 GaCrN の値と一致している。ただ、配位数はウルツ鉱構造として妥当な 12 よりも小さい値となっているが、これは 4.4.2 でも述べたような解析ソフト REX2000 で、dead time などのピーク強度を減少させる原因が配位数 N のパラメータに掛かってくることによるものと考えられる。これらのことから、Si 基板上に成長した Cr 濃度が 0.7 %の GaCrN の Cr 周りの局所構造は、多結晶であっても局所的にはウルツ鉱構造を反映した構造となっていることが示された。また、デバイワーラー因子 DW が、単結晶 GaCrN の値よりも大きい値となっていることは、多結晶の単結晶に比べた無秩序性を示唆しているものと考える。

Table 5.1 Fig. 5.6 の動径分布関数を XAFS の公式により最適フィッティングした時のパラメータ.　　*参考文献 5 による.

Object	N	R (Å)	DW	MF	R factor
Peak A	3.7	2.01	0.08	6.97	2.7
Peak B	5.7	3.19	0.07	6.00	2.7
Peak C	3.9	3.52	0.10	8.52	
*GaCrN on Al_2O_3 Peak B	6.2	3.2	0.05		3.2

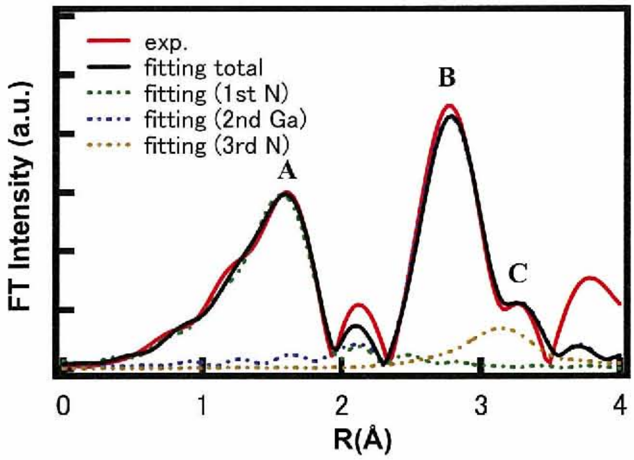


Fig. 5.6 Si 基板上 GaCrN(Cr 0.7%)の XAFS 測定によって得られた動径分布関数と、第一～第三近接をそれぞれ別個にフッティングした関数(破線)と、この領域内全域をフィッティングした関数(黒い実線).

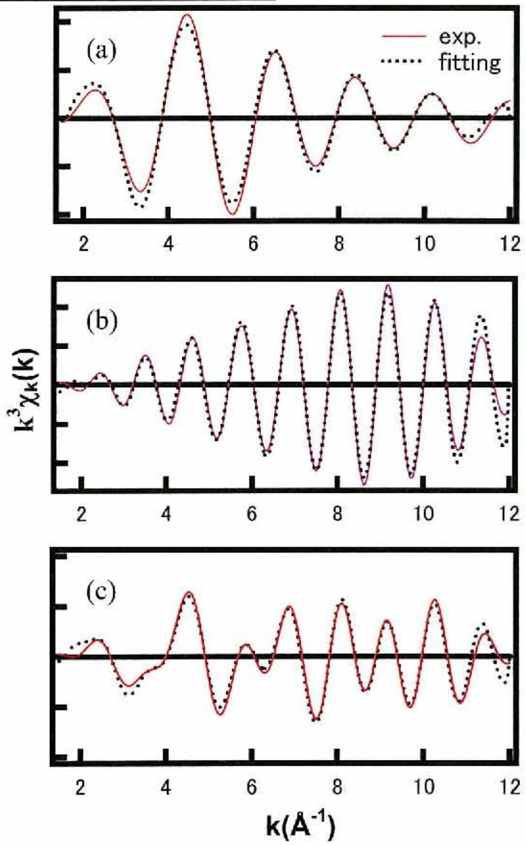


Fig. 5.7 (a) Fig. 5.6 のピーク A を抽出して逆フーリエ変換したデータとそのフィッティングした関数. (b) ピーク B と C を抽出して逆フーリエ変換したデータとそのフィッティングした関数. (c) Fig. 5.6 のピーク A~C 全領域を抽出して逆フーリエ変換したデータとそのフィッティングした関数.

Fig. 5.8 に各試料の Cr の *K* 吸収端近傍の XANES スペクトルを示す。同図において、Cr が高濃度のものは NaCl 型 CrN と同じスペクトル形状を、Cr が低濃度(0.7 %)のものは Al_2O_3 基板上の置換型 GaCrN とほぼ同じスペクトル形状を示していることがわかる。すなわち、これは Cr が低濃度の多結晶 GaCrN における Cr 原子周りの電子状態が、Al_2O_3 基板上の置換型 GaCrN の場合と同様であることを示唆している。なお、3.1.2 および 4.4.2 でも述べたピーク α の $1s-3d$ 間の遷移も明瞭に観測され、この多結晶 GaCrN においても *p-d* 混成軌道が形成されているものと考えられる。

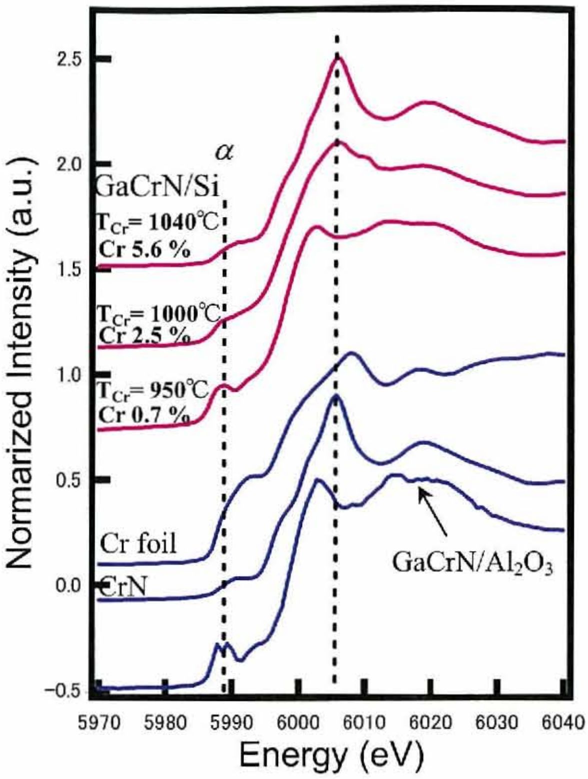


Fig 5.8 各試料に対する Cr の K 吸収端近傍の XANES スペクトル.

5.3 磁化特性

Fig. 5.9 に、5.2 で Cr が Ga サイトを置換していることを示した Si 基板上多結晶 GaCrN の 6 K と 300 K での M-H 曲線を示す。4.3.5 と同様に、測定において磁場 H は膜面に水平な方向に印加している。6 K と 300 K の両温度において、M-H 曲線がヒステリシスループを描いていることが確認できる。飽和磁化 *Ms* は 6 K で 1.4 emu/cm^3, 300 K で 0.86 emu/cm^3 となっており、保磁力 H_C は 6 K で 180 Oe、ヒステリシスの形を決める一つのパラメータである *Mr* / *Ms* は 6 K と 300 K でともに 0.14 となっている。これらの値と、4.4.3 の c-GaCrN の値(Fig. 4.42)とを比較すると、成長温度を 700℃として作製した c-GaCrN の値 0.18 よりも小さく、しかし成長温度を 350℃として作製した c-GaCrN の値 0.06 よりは大きな値となっている。すなわち、成長温度を 620℃として成長した多結晶 GaCrN の試料に対する Fig. 5.9 の結果は、Fig. 4.42 で示した c-GaCrN における *Mr* / *Ms* の成長温度依存性とほぼ対応していることが考えられる。定性的にも、Fig. 5.9 のヒステリシス曲線は、Fig. 4.27(成長温度を 700℃とした場合)のヒステリシ

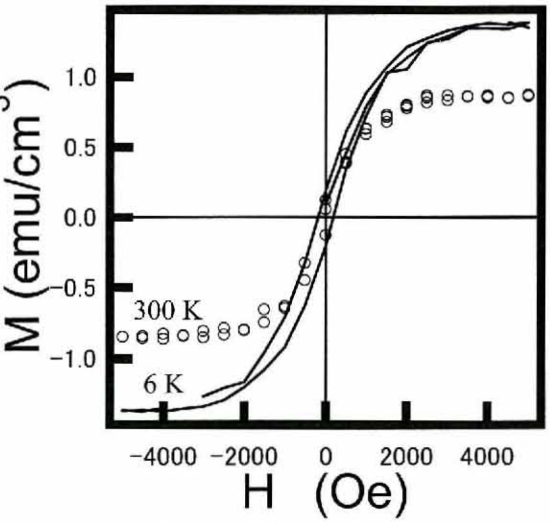


Fig. 5.9 Si 基板上に作製した多結晶 GaCrN (Cr ~ 0.7 %)の試料の M-H 曲線.

ス形状と Fig. 4.40(成長温度を 350℃とした場合)のヒステリシス形状のほぼ間のくらいの形状をとっていることが観測できる。すなわち、多結晶 GaCrN と c-GaCrN の M-H 曲線の形状には大きな相違点はみられないことが結論づけられる。

次に Fig. 5.10 に示す飽和磁化 *Ms* の Cr 濃度依存性をみると、Cr 濃度が 0.7 %の場合に飽和磁化 *Ms* が最も大きく、これよりも多く Cr をドープすると減少する傾向にあることがわかる。Fig. 5.5 で示した通り Cr の K-cell の温度 T_{Cr} が 1000℃の場合には殆ど NaCl 型 CrN となっていたことから考えても、高濃度の Cr ドープでは固溶限界を超え、局所的に NaCl 型 CrN を形成するために飽和磁化が減少するという、4.4.3 で述べた c-GaCrN での結果と同様の傾向となっている。

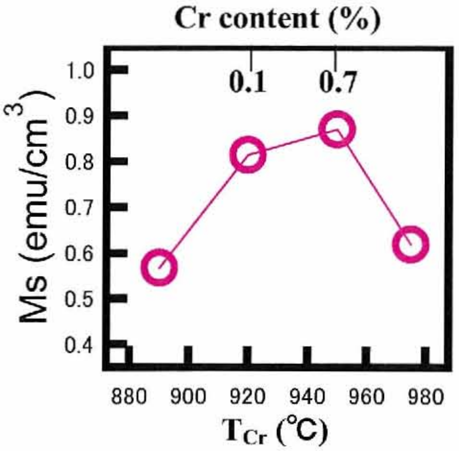


Fig. 5.10 Si 基板上多結晶 GaCrN の飽和磁化の Cr 濃度依存性. T_{Cr} は成長中の Cr の K-cell の温度を表している.

Fig. 5.11 は、Fig. 5.9 と同じ試料を消磁後、ゼロ磁場下で 5 K まで降温し、その後 200 Oe を印加して昇温しながら磁化の値を測定してゆく ZFC 後測定(ZFC 曲線)と、これを 350℃まで測定し、200 Oe を印加した状態で降温しながら測定してゆく FC 後測定(FC 曲線)の結果を示している。なお、Fig. 5.11 は基板の反磁性等の成分を差し引いていないため、この反磁性成分により磁化の値は負の値を示している。同図において ZFC 曲線と FC 曲線は分岐しており、これは試料が超常磁性成分を含んでいることを示唆している。また、50 K よりも低温では 1/T のキュリー則に従った変化を示しており、低温で強い常磁性成分を持つこと示している。また、ZFC 曲線は 50 K よりも高温側で温度の上昇に伴う磁化の増加がみられ、これは強磁性クラスターのブロッキングの緩和を示しており、350℃に達してもこの傾向が続いている。すなわち、この結果はこの試料が 350℃よりも高いブロッキング温度を持つことを示唆している。

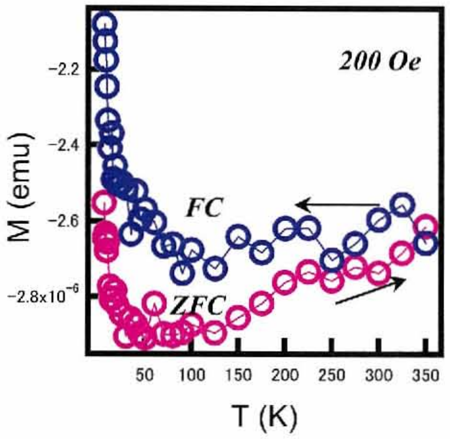


Fig. 5.11 ゼロ磁場冷却後(ZFC)および磁場中冷却後(FC)の磁化の温度依存性(M-T).

超常磁性においても、ブロッキング温度以下であれば M-H 曲線は弱いヒステリシスループを描くことが知られており、室温でも Fig. 5.9 の通りヒステリシスを描いていることからもブロッキング温度が室温以上であることが確認できる。ヒステリシスの有無の一つのパラメータである残留磁化の温度依存性を Fig. 5.12 に示す。Fig. 5.12 は、低温側で下に凸の 1/T 型の温度依存性を示し、高温側で上に凸の Langevin 関数

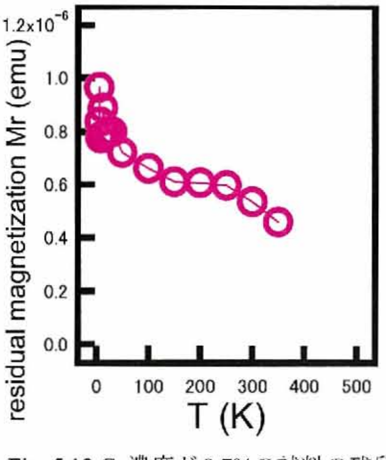


Fig. 5.12 Cr 濃度が 0.7%の試料の残留磁化の温度依存性.

型(もしくは Brillian 関数型)となっており、後者を外挿することで有限温度で残留磁化がゼロになる点を見積もることができる。ここから、Cr 濃度が 0.7 %の多結晶 GaCrN の試料のブロッキング温度は 600-700 K 程度と見積つもることができる。

5.4 まとめ

第 5 章では、Si(001)基板上に ECR-MBE 法で GaCrN を作製し、これが主に h-GaCrN(0001)に配向した多結晶となることを示した。また XAFS による局所構造解析から、Cr 濃度が 0.7 %の試料で Cr が Ga サイトを置換しており、多結晶であっても Cr 周りは単結晶同様の四面体配位を反映した電子状態となっていることを明らかとした。また、室温で単結晶と同様のヒステリシス曲線を描くとことを観測し、デバイス作製において有利な Si 基板上に作製した多結晶 GaCrN の磁性半導体としての有用性を明らかとした。

第 5 章　参考文献

1) 大塚康二, 応用物理 **76** (2007) 489.

2) K. Yamaguchi, H. Tomioka, T. Yui, T. Suemasu, K. Ando, R. Yoshizaki and F. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L1312.

3) H. Asahi, K. Iwata, H. Tampo, R. Kuroiwa, M. Hiroki, K. Asami, S. Nakamura and S. Gonda, J. Cryst. Growth. **201** (1999) 371.

4) T. Nakano, M. Shirai, Y. Miura and K. Nagao, J. Magn. Magn. Mater. **310** (2007) 2155.

5) M. Hashimoto, S. Emura, H. Tanaka, T. Honma, N. Umesaki, S. Hasegawa and H. Asahi, J. Appl. Phys. **100** (2006) 103907.

第 6 章　Cr デルタドープ GaN の作製とその評価

第 1 章で述べた通り GaCrN や GaMnN における交換相互作用が及ぶ範囲は短距離であるため、実用可能な程度の強磁性を発現させるためには Cr 原子の GaN へ固溶量を増大させる必要がある。その一つの手法として、4.4 では低温成長を試み、成長温度を 350℃とすることによってカチオンサイトのうち Cr 原子が 6 %を占める c-GaCrN の結晶成長に成功した。しかし、4.4 で示した通り低温成長は結晶性を劣化させ、強磁性の残留磁化や発光を弱化させることとなる。そこで、Cr 原子の GaN への固溶度を上げる他の手法も試みる必要があるといえる。

ここで、第 5 章までで述べてきた III 族窒化物希薄磁性半導体の結晶成長は全て、母体原料の Ga, In, Al と磁性元素の Cr とを、同時に成長表面に供給する手法で行ったものである。これに対し、近年、磁性元素のみを堆積する層と母体原料を供給する層とを空間的に分離し、試料中において局所的に固溶限界以上に高い磁性元素濃度の層の形成を可能とするデルタドープ法が注目を集めている。例えば、1.1.2 で述べた通り GaMnAs ではデルタドープ法を用いた試料の作製によって、同時にドーピングする手法を用いた場合よりもキュリー温度を飛躍的に上昇させることを可能にした [1]。

一方 1.1.4 で述べた通り、GaN をベースとした希薄磁性半導体の系において磁性元素のデルタドープ法を試みた報告は Mn をドープした系でいくつか報告 [2]があるが、Cr をデルタドープした GaN の報告例はこれまでに無く、デルタドープの要素技術の確立からの追究が必要である。第 5 章では上記の背景のもと Cr の固溶度のさらなる改善を目的として、GaN への Cr のデルタドープを試み、そのドーピング特性や構造評価を示して結晶成長のメカニズムを議論する。

6.1 試料について

Cr デルタドープ GaN の試料は、Fig. 6.1 に示す通り Al_2O_3(0001)基板上に MOCVD で作製された 2 μm の GaN(0001)テンプレートを 700℃でサーマルクリーニングし、50 nm の GaN バッファー層を 700℃で MBE 成長して、その上にデルタドープ層を成長した構造となっている。デルタドープ層は Fig. 6.2 の模式図に示すとおり、Ga と活性窒素の K-cell のシャッターを同時に開ける過程と、Cr の K-cell のシャッターのみを開ける過程とを交互に 10 周期行うことによって作製した。デルタドープ層の成長時の両過程で用いた成長条件を Table 6.1 に示す。

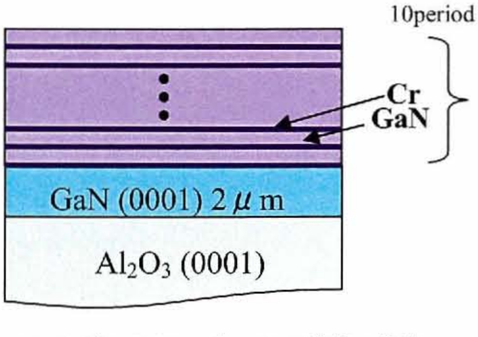


Fig. 6.1 Cr デルタドープ GaN の試料の構造.

Table. 6.1 デルタドープ層の成長条件.

layer	GaN		Cr	
	Ts(℃)	Time(sec)	Ts(℃)	Time(sec)
Sample 1	700	120	500	20
Sample 2	500	120	500	20
Sample 3	350	120	350	20

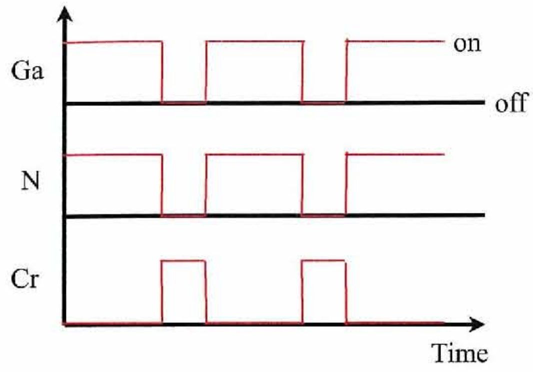


Fig. 6.2 デルタドープ層成長時のシャッターシーケンス.

Sample 1 ~ 3 のいずれの試料も GaN のみを 120 秒間成長した層と Cr 原子のみを 20 秒間堆積させた層を交互に 10 周期作製したものである。Sample 1 は GaN の成長時の成長温度を 700℃とし、Cr の堆積時には 500℃として、成長中に温度昇降を繰り返した試料である。また Sample 2 と Sample 3 は、GaN の成長層と Cr 原子の堆積層のどちらの層の成長時もそれぞれ成長温度を 500℃、350℃で一定とした試料である。なお、Cr 層の堆積時に用いた Cr のフラックス量は 1.0×10^{-8} Torr である。デルタドープした Cr 原子の量の定量的な見積もりは、次節 6.2 で詳述する。

6.2 Cr のドーピングプロファイル

6.1 の Sample 1~3 を評価するに先立って、実際に深さ方向(成長方向)に Cr 原子がデルタ関数状にドープされているか、また定量的に何原子層分の Cr 原子が堆積できているかを検討するために、Fig. 6.3 に示すような試料に対して SIMS による Cr 濃度の深さ方向プロファイルを測定した。Fig. 6.3 に示した試料は、成長温度を 500℃として MBE 装置の Cr セルのシャッターを 30 秒, 20 秒, 10 秒間開いて Cr 原子を堆積した層と、成長温度を 350℃として Cr セルのシャッターを 30 秒, 20 秒, 10 秒間開いて Cr 原子を堆積した層の、合計 6 つの Cr 原子堆積層を有し、それぞれの層間を GaN のスペース層で挟んだ構造となっている。

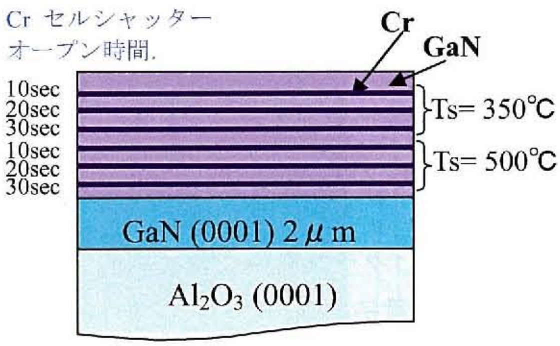


Fig. 6.3 SIMS 測定用 Cr デルタドープ GaN の試料の構造.

この試料の SIMS 測定による Cr 濃度の深さ方向プロファイルを Fig. 6.4 に示す。同図より、Fig. 6.3 の試料構造に対応して、局所的に Cr 濃度の高い 6 つの領域を形成できていることが観測できる。しかし、成長温度を 500℃とした場合には、Cr 堆積層はブロードなプロファイルとなっており、Cr 原子が GaN の層へ拡散していることが窺える。一方で、成長温度を 350℃とした場合にはシャープなデルタ関数に近いプロファイルとなり、局所的により高濃度とな

っていることを示している。これは、熱拡散係数 D がアレニウス形の関数となること [3)] から考えても妥当な結果であるといえるが、SIMS 測定においてみられるエッチングの深さに従ってプロファイルがブロード化しやすい傾向や D の加熱時間依存性も考慮に入れる必要があり、この点に関してはさらなる議論が必要でもある。なお、Cai らは 800℃における Mn および Cr の GaN への熱拡散の実験で、それぞれ D =2.9×10^{-16}, 1.4×10^{-14} cm^2/s という値を得ており [3)]、Cr が 100 倍近く拡散しやすい傾向にあることを示している。これは、深さ方向に Cr 原子をデルタ関数状に分布させることが Mn に比べて難しさを窺わせる。

次に得られた Cr 濃度の深さ方向プロファイルの積分強度から、Cr のフラックス量を 1.0×10^{-8} Torr として Cr セルのシャッターを 20 秒間開けた場合にドープされる Cr の濃度(すなわち Sample 2 と sample 3 の各 Cr 堆積層の Cr のドープ量)を見積もると、成長温度を 500℃および 350℃としたいずれの場合でも 2×10^{14} $atom/cm^2$ となった。

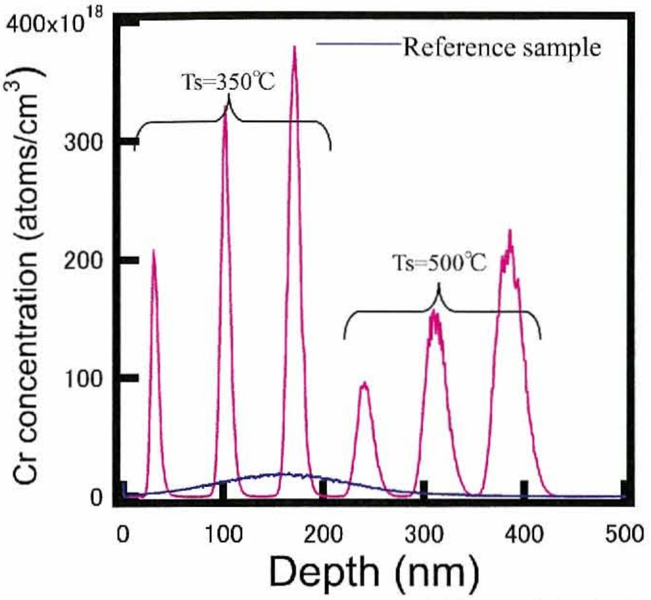


Fig. 6.4 SIMS による Fig. 6.3 の試料の Cr 濃度の深さ方向プロフィール.

6.3 構造評価

Sample 1 の TEM 像を Fig. 6.5 に示す。同図において、＃1 に示したようなクラスタリングが形成されたとみられる領域と、コヒーレントに成長しているとみられるその他の領域(＃2)の二つの領域が存在することが観測できる。このクラスターの成長方向の幅は 5nm 程度であり、すべてのクラスターが図中の成長面に平行で等間隔な破線上に存在していることから、Fig. 6.5 で示したような Cr 堆積層に対応する位置(Fig. 6.5 の破線)にクラスターが存在しているといえる。クラスターを含む領域＃1 と含まない領域＃2 の制限視野でのエネルギー分散スペクトルと電子線回折パターンを Fig. 6.6 に示す。エネルギー分散スペクトル(EDS)において Cr のピーク強度は＃1 の方が強くなっており、従ってこのクラスターは Cr に関係したクラスターであることがわかる。また Fig. 6.6(a)の＃1 の電子線回折パターンをみると、h-GaN のスポットに NaCl 型 CrN とみられるスポットが重畳している。このパターンの指数付けにより、エピタキシャル成長した GaN と NaCl 型 CrN のクラスターの方位関係は、GaN(0001) // CrN (1-11), GaN[10-10] // CrN[110]となっていることがわかる。なお、このような分散した比較的大きなクラスターが母体半導体に散在している状態をグラニューラ構造と呼び、その応用可能性を検討した研究の報告もある [4)]。

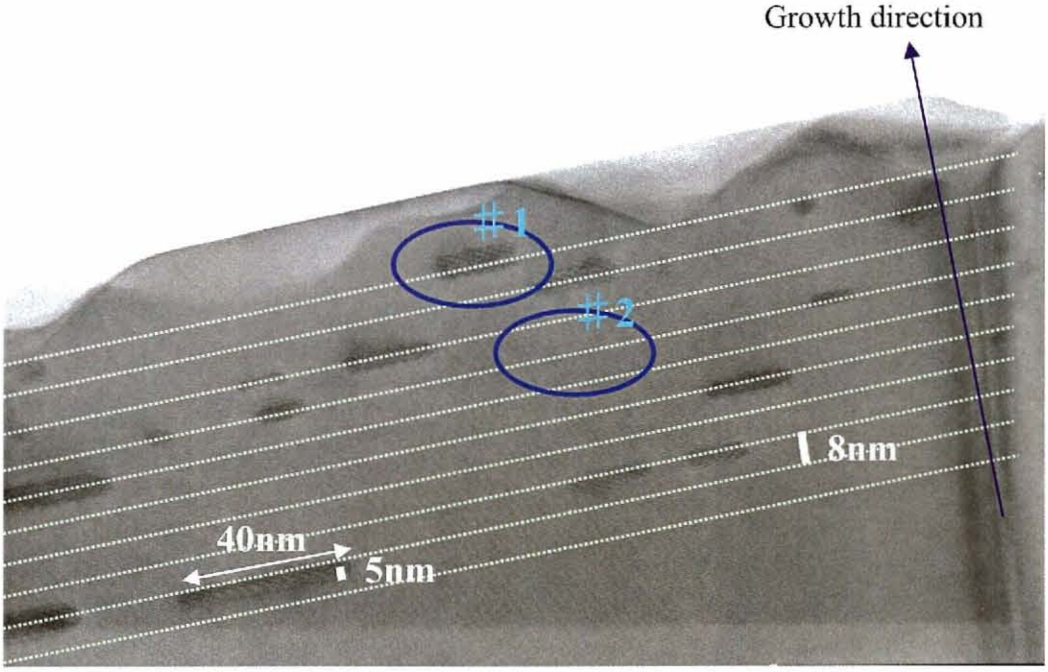
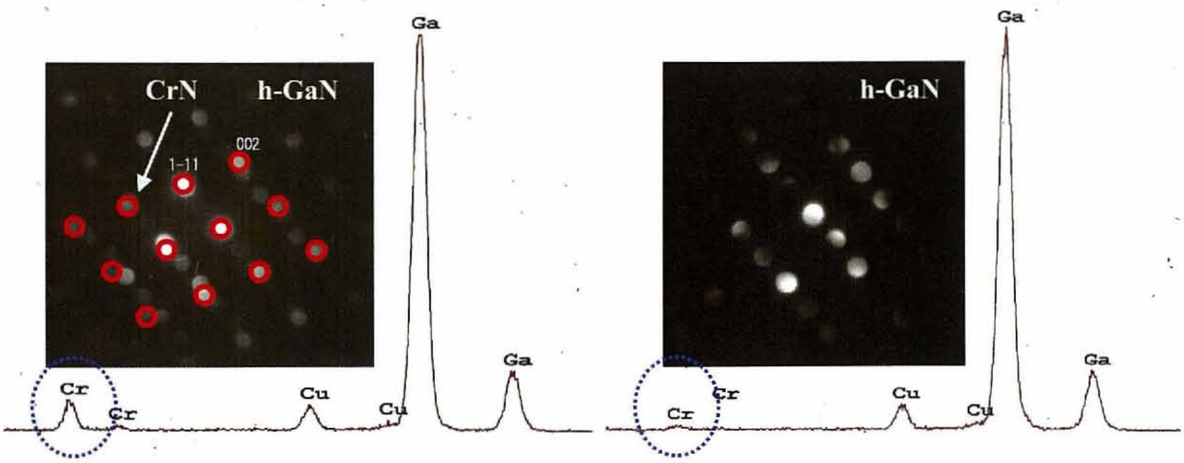


Fig. 6.5 Sample 1 の TEM 像



(a) クラスターを含む領域＃1　　(b) クラスターを含む領域＃2

Fig. 6.6 Sample 1 のクラスターを含む領域＃1 と含まない領域＃2 の電子線回折とエネルギー分散スペクトル. なお、Cu のピークは TEM 測定時に用いるホルダーからのピークである.

Fig. 6.7(a), (c)に Sample 2 および Sample 3 の TEM 像を示す。また、Fig. 6.7(b), (d)は(a), (c)のデルタドープ層の拡大像である。また、Fig. 6.7(e)は(d)のさらなる拡大像である。同図(a), (b)から、Sample 2 のデルタドープ層は下地の GaN(0001)とコヒーレントに六方晶で成長しており、Sample 1 のようなクラスターの形成もみられない。また、Fig. 6.7(c), (d)の Sample 3 の TEM

像にはデルタドープ層に積層欠陥が多くみられ、ABCABC……なる積層関係の c-GaN(111)が成長していることを観測した(Fig. 6.7(e))。すなわち、これは成長温度を 350℃とした低温成長では、Cr のデルタドープ層でも 4.1 節で述べたような六方晶から立方晶への相転移が起こっていることを示唆している。

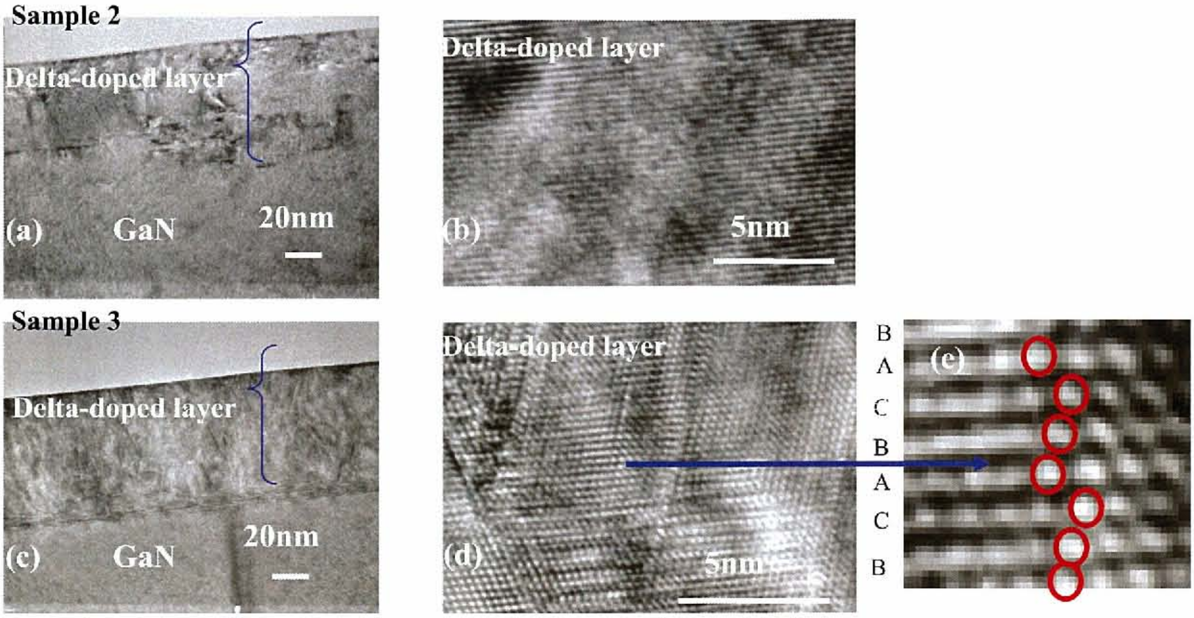


Fig. 6.7 Sample 2 および 3 の TEM 像. (e)は(d)の拡大図.

Fig. 6.8 の XAFS 測定から得られた Cr 原子まわりの動径分布関数をみると、Sample 1 においては第一近接の N からのピーク **a1** と第二近接の Cr からの **a2** が、NaCl 型 CrN の動径分布関数とほぼ一致しており、従って Sample 1 の Cr 周りの局所構造は NaCl 型 CrN となってる。一方、Sample 2 や Sample 3 の動径分布関数は **b2** よりも短距離の位置にピークは殆ど無く、**b2** は XAFS の公式を用いたフィッティング [5] によって第一近接の Ga もしくは Cr からのピークであることが明らかとなった。この結果は、Sample 2 や 3 において CrN や GaCrN でみられるような Cr-N の結合がほとんどなく、Cr と Ga による(TEM では観測できない程度の)微小なサイズのクラスターが Cr 原子周りで形成されていることを示唆している。ただ Sample 2 においては、これとは別に Fig. 6.8(f)にみられるように、Ga サイトを置換したと考えられる位置(ピーク **b3**)にも Cr 原子があることを観測した [5]。

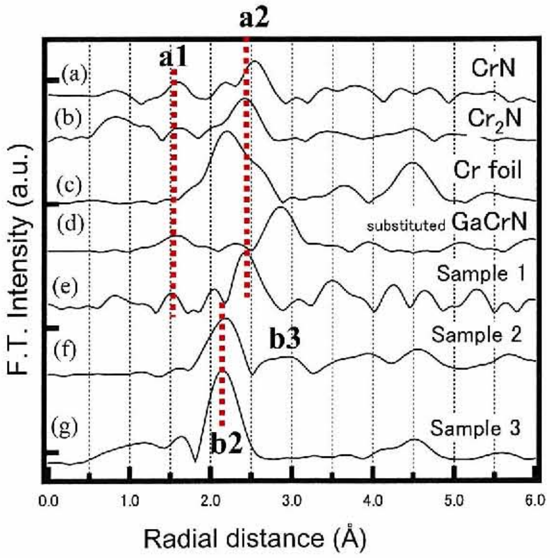


Fig. 6.8 XAFS 測定によって得た Cr 原子まわりの動径分布.

6.4 デルタドープした Cr 原子の挙動

これまで得られた結果をもとに、Cr デルタドープ GaN の結晶成長中における Cr 原子の挙動を考察する。

Fig. 6.9 は Sample 1 のデルタドープ層成長時における成長温度昇降の過程を表したものである。同図は、Cr 原子を堆積する際には 500℃で成長し、GaN を成長する際には 700℃に昇温してから成長を行ったことを示している。これに対し Sample 2 のデルタドープ層の作製の際には、Cr の堆積時も GaN の成長時も、成長温度を一定温度の 500℃としている。Fig. 6.5 のような NaCl 型 CrN のクラスターは、Sample 1 では TEM で観測され、Sample 2 では観測されなかったことから、このクラスターの有無は昇温過程の有無が関係しているものと考える。これをもとに、Sample 1 のデルタドープ層成長時における成長温度 T_s の各段階(Fig. 6.9)での Cr 原子の挙動を考察し、模式的に表したものを Fig. 6.10 に示す。なお Fig. 6.9 における①は Cr 堆積開始時、②は Cr 原子堆積中、③は Cr 原子堆積後の昇温中、④は GaN の成長中を表している。すなわち、Fig. 6.9 の①で Cr 原子は堆積され、②の時点では Cr 原子は表面や膜内へ拡散し、凝集する。成長温度を 500℃とした場合の Cr 原子の GaN への拡散は SIMS の結果から明らかである。なお、結晶成長中において Cr 原子間には引力的相互作用が働くことが第一原理計算で示されており [6)]、Fig. 6.10 の②に示すような相当数の Cr 原子が凝集した状態が、成長面内とその近傍にいくつも存在することが考えられる。そして③の昇温時に、この凝集した状態の Cr 原子が GaN 層の窒素と反応して NaCl 型 CrN を形成し、④の GaN の成長によってこれがキャップされる。このような過程を 10 周期繰り返した結果、デルタドープ層において Fig. 6.5 の NaCl 型 CrN のクラスターが散在したグラニューラ構造が形成されたものと考えられる。また、Sample 2 や Sample 3 では③の過程がないために、ほとんど N と反応せず、メタリックで微小なクラスターを形成したものと考察する。

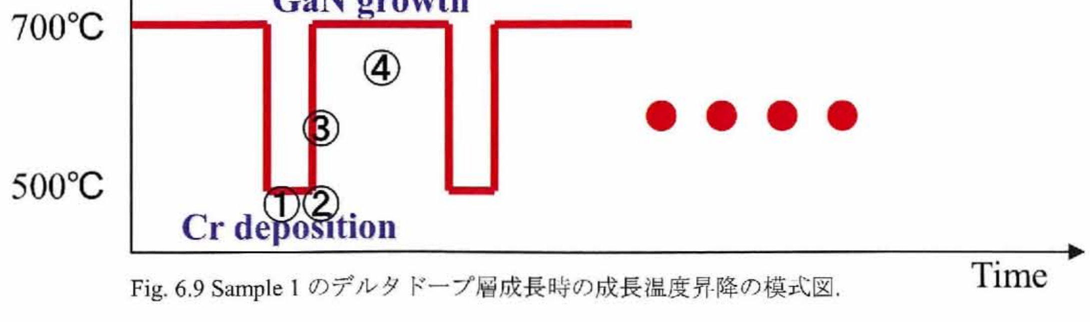


Fig. 6.9 Sample 1 のデルタドープ層成長時の成長温度昇降の模式図.

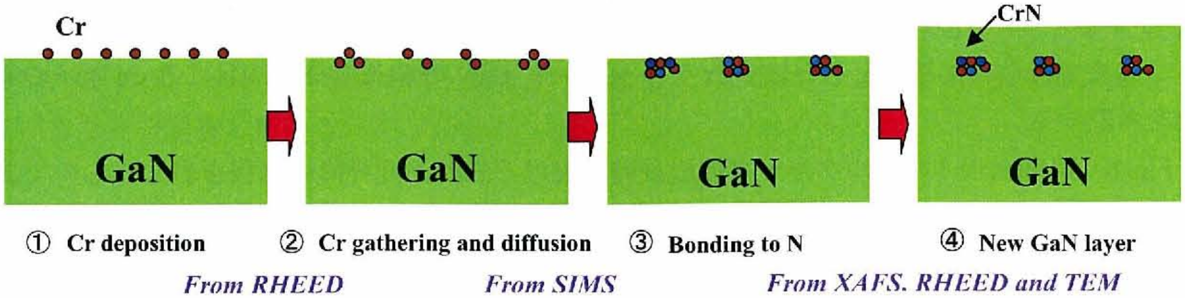


Fig. 6.10 Fig. 6.9 の①～④の各過程における Cr 原子の挙動.

本章でのデルタドープの目的は Cr 原子の GaN への固溶度改善であったが、本章で議論したいずれの試料においても Cr が二次相として析出する結果となった。Sample 2 および Sample 3 においては、Cr-N の結合が形成されていないことがその大きな原因であるといえる。ここで、Sample 2 や Sample 3 のデルタドープ層の Cr 原子堆積時には、Cr 原子のみを成長表面に供給していたが、その際に活性窒素も同時に供給することによって Cr-N の結合状態を作り出すことができるものと考える。そこで、Fig. 6.11 に示すようなシャッターシーケンスで Cr のデルタドープ時にも活性窒素を同時に照射することによって Cr-N の結合状態を作り出し、しかし NaCl 型の CrN とはならないような成長法を次章の第 7 章で試みた。なお、第 7 章では、この成長法を「四面体配位 CrN の創製への試み」という、「デルタドープ」とは違った観点で論じている。

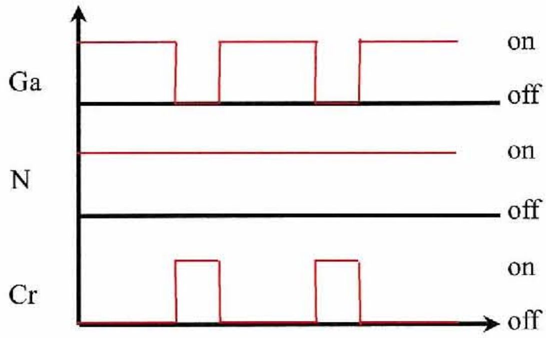


Fig. 6.11 デルタドープ層成長時に Cr の堆積時に、活性窒素も同時に供給する場合のシャッターシーケンス.

6.5 まとめ

GaN への Cr 原子のデルタドープを試み、500℃および 300℃で成長したデルタドープ層において局所的に Cr 濃度の高い層を形成できることを SIMS で示した。また、デルタドープ層成長時に 700℃と 500℃の間で温度昇降を繰り返した試料では、NaCl 型 CrN のクラスターの散在したグラニューラ構造が形成されることを明らかとした。一方で、デルタドープ層の成長時の成長温度を 500℃もしくは 350℃に固定して作製した試料においては、Cr と Ga による微小でメタリックなクラスターが形成されることがわかった。また、成長温度を 350℃として成長したデルタドープ層は立方晶となっており、これは 4.1 で述べた Cr のドープによる h-GaN から c-GaN への相転移の議論を確証する一つの結果であるといえる。

第 6 章　参考文献

1) A. M. Nazmul, S. Sugahara, and M. Tanaka, Phys. Rev. B **67** (2003) 241308.

2) H. C. Jeon, T. W. Kang, T. W. Kim, J. Kang and K. J. Chang, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 092501.

3) X. M. Cai, A. B. Djurisić, M. H. Xie, H. Liu, X. X. Zhang, J. J. Zhu and H. Yang, Mater. Sci. Eng. B **117** (2005) 292.

4) H. Shimizu and M. Tanaka, J. Appl. Phys. **89** (2001) 7281.

5) S. Kimura, S. Emura, H. Ofuchi, Y. Nakata, Y.K. Zhou, C.W. Choi, Y. Yamauchi, S. Hasegawa and H. Asahi, AIP Conf. Proc. **882** (2007) 410.

6) T. Fukushima, K. Sato, H. Yoshida, P. H. Dederichs, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) L416.

第 7 章　四面体配位 CrN の創製への試み

III 族窒化物希薄磁性半導体において、1.2.2 で述べたような短距離相互作用のネットワークが結晶内で単一となる極限は、100 %の Cr 原子が III 族サイトを置換した状態、すなわち閃亜鉛鉱構造もしくはウルツ鉱構造(いずれも第一近接が四面体配位)の CrN であると考えられる。Sato ら [1]は、近年の第一原理計算の結果から磁性元素が低濃度ではキュリー温度が低いはずの GaN ベース希薄磁性半導体において、実験的研究で磁性元素が低濃度でも室温で強磁性的振る舞いを示す報告例が多い原因を、GaN において磁性元素がスピノーダル分解し局所的に閃亜鉛鉱構造の MnN や CrN が形成されたためであると説明している。

Miao ら [2]は 2005 年に密度汎関数法に基づく第一原理計算で MnN、CrN および VN の結晶構造と磁性の関係を詳細に検討している。Fig. 7.1 は、この報告の計算によって得られた、CrN の格子定数とエネルギー状態の関係を各結晶構造、各磁性の状態に対してプロットされたものである。同図において、CrN の最も安定な構造は格子定数が 4.0 Å の NaCl 構造であり、その磁性は反強磁性(AFM)となっている。しかし同図は、格子定数を 4.3 Å にまで膨張させることができると、閃亜鉛鉱構造(ZB)で強磁性となる状態が最も安定となることを示唆している。なお、これを同報告においてビジュアルな帯グラフにまとめられたものが Fig. 7.2 である。同図は、CrN においては格子定数を 0.2 Å 以上膨張させることができれば、格子定数の増加に従って NiAs 型、閃亜鉛鉱型、ウルツ鉱型と安定な構造は変化し、いずれも強磁性となることを示している。ここで、第一原理計算での格子定数は、実験値よりも 0.1-0.2 Å 程度小さく見積もられているため、実験に適用する場合には相対値としての議論をする必要がある。例えば、NaCl 型 CrN の格子定数の実験値は 4.14 Å であるので、この計算値の 4.0 Å とは 0.14 Å 分の差があることとなる。また、同報告では電子状態も計算しており、CrN がハーフメタリックな電子状態となっていることを示している。

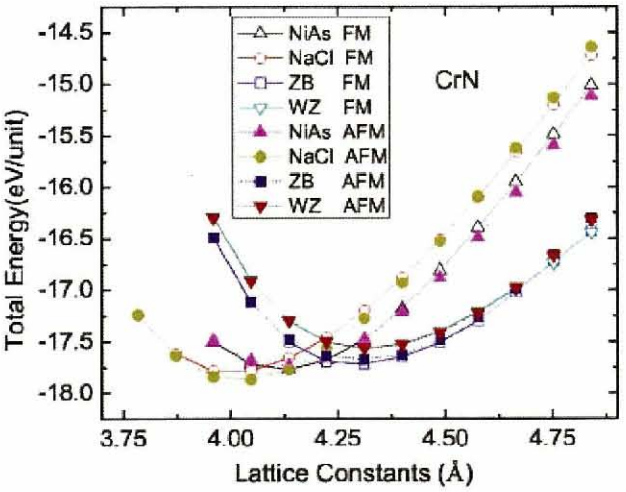


Fig. 7.1 第一原理計算によって、CrN の格子定数とエネルギー状態の関係を各結晶構造、各磁性の状態についてプロットした結果 [2].

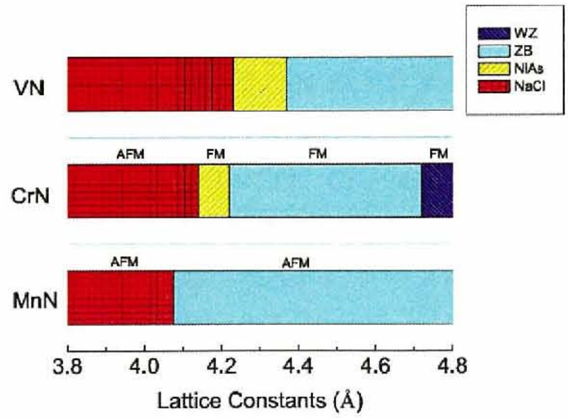


Fig. 7.2 安定構造、準安定構造と磁性の格子定数依存性 [2].

しかし、閃亜鉛鉱構造やウルツ鉱構造の CrN を実際に作製し、その構造を実験的に明らかにして、強磁性を確認した報告は未だほとんどない。Ney ら [3]は 2006 年に

MgO(001)基板および Al_2O_3(0001)基板上に CrN を作製し、MgO(001)基板上のものから反強磁性-常磁性の特性を観測する一方で、Al_2O_3(0001)基板のものから強磁性的振る舞いを M-T 曲線から観測した(ただし、M-H 曲線は示していない)ことを報告しているが、試料内で CrN が閃亜鉛鉱構造やウルツ鉱構造となっているかの確認はなされていない。

第 7 章では h-GaN(0001)の上に CrN をエピタキシャル成長し、これらの層の間のエピタキシャル関係を利用することで、新規ハーフメタル強磁性体である閃亜鉛鉱構造もしくはウルツ鉱構造の CrN(四面体配位をもつ CrN)の作製を試みた結果を示す。

7.1 結晶成長

上述のとおり第一原理計算の結果は、CrN の格子定数が 4.0 Å の場合には NaCl 型構造をとり、これに対し 7.5 %大きい 4.3 Å とすることで閃亜鉛鉱構造の CrN とすることができ、強磁性状態を安定させることができるということを示している。ここで、h-GaN(0001)面とエピタキシャル関係にある NaCl 型 CrN は、Fig. 7.3 に示すような CrN(111)面であり、その面内における最近接 Cr 原子間距離は 2.93 Å である。これに対応する h-GaN の a 軸は 3.19 Å であるため、この h-GaN(0001)によって NaCl 型 CrN(111)が完全に歪んだとすると、NaCl 型 CrN は 8.9 %膨張することとなる。これは、Fig. 7.2 における強磁性となるための射程圏内であることがわかる。ただ、h-GaN(0001)に対して CrN(111)が 8.9 %の不整合度を持つということは、CrN が歪みを受ける臨界膜厚が相当薄く、この厚さを超えると歪みが緩和され、格子定数はもとの NaCl 型 CrN の値となることが予測できる。すなわち、CrN(111)に歪みを与えるためには、GaN(0001)テンプレート上に成長する CrN を相当薄く設計する必要があることが予測できる。本研究では、Table 7.1 に示す通り CrN 層の厚さの異なる 3 つの試料を作製した。

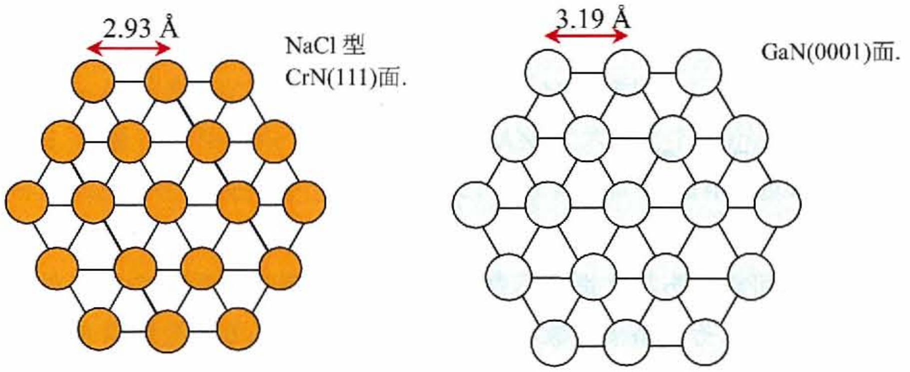


Fig. 7.3 CrN(111)面および GaN(0001)面の原子配置の模式図. 図中の実線は見やすくするためのもので、有意なものではない.

2.1.2 に記載した手順で有機洗浄およびケミカルエッチングした GaN(0001)テンプレートを 700℃で 15 分間サーマルクルーニングした後、50 nm の GaN(0001)を MBE 成長し、この上に CrN のエピタキシャル成長を行った。なお、GaN の MBE 成長後には 2×2 表面再構成からの RHEED パターンがみられ、この時点で Ga 極性面となっていることを確認している。この上に CrN をエピタキシャル成長させた。その際の結晶成長条件を Table 7.1 に示す。なお、CrN 成長時における Cr の K-cell の温度 T_{Cr} は Sample A で T_{Cr} = 1050℃, Sample B, C で T_{Cr} = 1000℃

とし、全ての試料に対して窒素はRF放電源を用いて180 Wで活性化し、1.5 sccmの流量で供給した。Sample Aは、MBE成長したGaN(0001)の上に500℃でCrNを60分間(15 nm相当)成長した試料である(Fig. 7.4)。Sample BはFig. 6.11で示したようなシャッターシーケンスで、CrNを30秒間、GaNを1分間(5 nm)、交互に60周期成長した試料である。Sample Cも同様のシャッターシーケンスで、CrNを10秒間、GaNを1分間(5 nm)、交互に180周期成長した試料である。なお、SIMS測定によってCrNの層の一層分のCr原子の個数は、Sample Bで8.3×10^{13} /cm^2、Sample Cで2.0×10^{13} /cm^{2}と見積もった。これは、それぞれGaN(0001)表面における0.08 ML(Monolayer)、0.02 MLに相当する。また、CrNエピタキシャル成長層成長時の成長温度は全ての試料に対して500℃とした。

Table 7.1 試料の作製条件.

layer	GaN		CrN		Period
	Ts(℃)	Time(sec)	Ts(℃)	Time(sec)	
Sample A			500	3600	
Sample B	500	60	500	30	60 times
Sample C	500	60	500	10	180 times

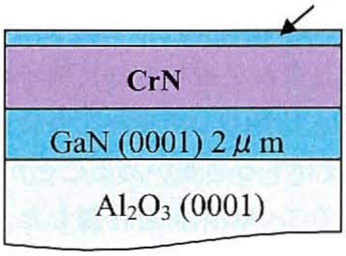


Fig. 7.4 Sample Aの構造.

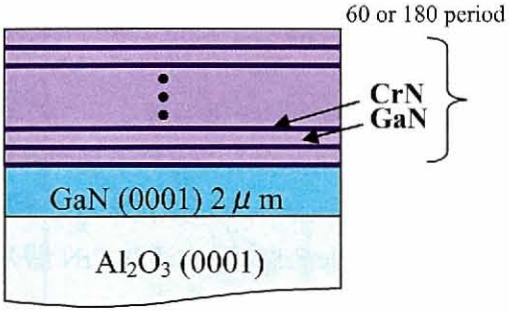


Fig. 7.5 Sample B, Cの構造.

7.2 Cr周りの電子状態

Sample BやCのように1 ML以下のCrNの構造をXRDで評価することは、その検出限界やから考えても不可能である。また、ウルツ鉱構造や閃亜鉛鉱型CrNは自然界に存在しない結晶であることから、その格子定数などの情報が皆無であり、これらを作製できたかどうかの同定はXRDでは困難である。これに対しXAFSは、"Cr原子の周り"という元素選択性のある評価法であり、第6章までの議論からも明らかな通りNaCl型と四面体配位(ウルツ鉱構造もしくは閃亜鉛鉱構造)とでスペクトル形状に大きな差異が現れるという点で有力な手段であるといえる。

Fig. 7.6は各試料のCrの*K*吸収端近傍のXANESスペクトルを示している。GaN(0001)テンプレート上にCrとNを60分間同時に供給して成長したSample AのスペクトルであるFig. 7.6(a)は、NaCl型CrNのスペクトル形状とほとんど一致していることがわかる。すなわち、Sample AはO_h対称性を持つNaCl型CrNとなっていることがわかる。

一方、Cr と N を 10 秒間同時に供給した層と GaN との多層構造とした Sample C のスペクトルである Fig. 7.6(c)は、NaCl 型 CrN や Cr_2N のスペクトルとは全く異なり、Cr が Ga サイトを置換した GaCrN のスペクトルと殆ど一致している。これは Sample C の Cr 周りは置換型 GaCrN と同じ四面体配位となっていることを示唆した結果であるといえる。なお、Cr と N を同時に供給した時間を 30 秒とした Sample B のスペクトル Fig. 7.6(b)は、(a)と(c)が混在したスペクトルとなっていることもわかる。

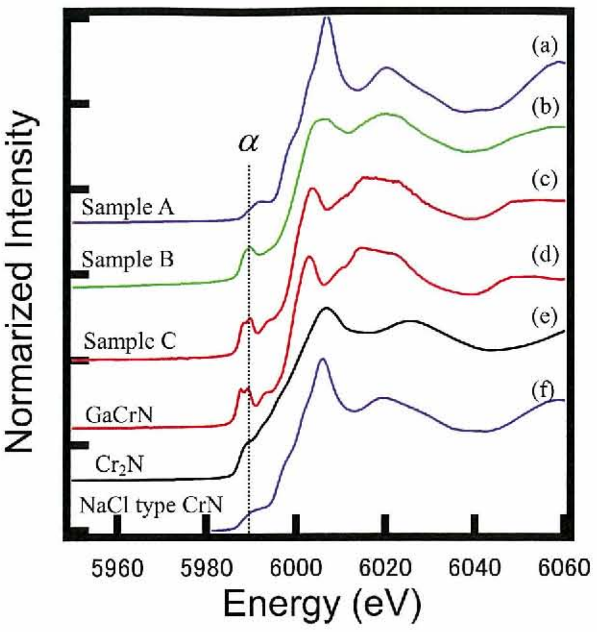


Fig. 7.6 各試料の Cr の K 吸収端の XANES スペクトル.

以上の XANES スペクトルの比較から、同成長条件(Ts = 500℃)下では CrN の積層時間が 10 秒(0.02 ML 相当)と短い場合には GaN(0001)の影響を受けて Cr 周りは四面体配位となり、これよりも積層時間が長いと格子定数は緩和され、もしくは Cr 原子が凝集して、NaCl 構造の CrN となるものと考えることができる。

7.3 まとめ

新規ハーフメタル強磁性体として期待できる四面体配位 CrN の作製を、GaN(0001)テンプレートとのエピタキシャル関係を利用して試み、XANES スペクトルから、CrN の層が 1ML 以下の場合に Cr 原子周りが四面体配位となることを示した。しかし、これよりも CrN の積層時間を長くして 15 nm 相当の膜に成長する(Sample A)と NaCl 型 CrN となることも確認した。なお CrN を 0.08 ML 積層した Sample B においても XANES スペクトルが NaCl 型 CrN の成分を含んでいることから、この成長条件下において Cr 原子周りが四面体配位から NaCl 型に遷移する CrN の臨界積層量はこの 0.08 ML 近傍であることが考えられる。単一の四面体配位の CrN 薄膜を形成するには、格子定数差がウルツ鉱構造の CrN により近い AlGaN(0001)の上に CrN をエピタキシャル成長させることにより、歪みの緩和を抑制し、臨界膜厚のより厚い四面体配位 CrN が形成できるものと考える。

なお、以上の第 7 章の結晶成長法は、第 6 章のデルタドープにおける Cr 堆積時に N を同時に供給した成長法(Fig. 6.11)に相当し、この成長手法によって局所的に Cr 濃度の高い、Cr 原子固溶型の Cr デルタドープ GaN の作製に成功したという位置づけをすることもできるといえる。

第 7 章　参考文献

1) K. Sato, T. Fukushima, and H. Yoshida , Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) L682.

2) M. S. Miao and W. R. L. Lambrecht, Phys. Rev. **B71** (2005) 214405.

3) A. Ney, R. Rajaram, S. S. P. Parkin, T. Kammermeier and S. Dhar, Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 112504.

第8章　結論

本論文では、III族窒化物希薄磁性半導体をスピントロニクスデバイスへ応用可能とするに必要な強磁性状態の改善と制御をなすための「Crの母体材料への固溶度の改善」、「Crのd準位とバンドとバンドギャップの位置の特定と制御」、「相分離状態の観測と制御」なるコンセプトのもとに、新しいIII族窒化物希薄磁性半導体を創製し、その要素技術(Fig. 1.21)の確立と物性の追究を目的として行った研究に関して論じてきた。

第3章では六方晶のIII族窒化物希薄磁性半導体に関する結晶成長と物性に関して論じた。まず研究報告例の少ないInCrNをECR-MBE法で作製し、成長条件の最適化を行い、見出した最適条件下で作製したInCrNにおいてCrがInサイトを置換していることを示した。また、新規四元混晶半導体である高In組成(In,Ga,Cr)Nの作製を行い、In組成でバンドギャップを変調させることに成功した。

InCrN, GaCrNおよびAlCrNのCr周りの局所構造と電子状態をXAFS測定によって比較し、Cr原子からの第一近接の窒素の動径距離は母体材料に大きくは変化せず、第二近接のカチオン原子の動径距離が母体材料の格子定数に従って大きく変化していることを示した。また、Crのd準位の結晶場分裂を観測し、この分裂の大きさが母体材料で大きく依存していることを実験で明らかにした。

第4章では、最初にECR-MBE法で成長したAl_2O_3(0001)基板上GaCrNにおいて立方晶の導入が確認されたことを基に、Crのドープが立方晶への相転移を促進することを示し、これを応用してc-GaCrNの創製の可能性に言及した。

次にMgO(001)基板上にc-GaCrN(001)を成長し、これがエピタキシャル成長していることをXRD測定(ω-2θモードおよび逆格子マッピング)やPL測定, TEM観察により明らかとした。また、少量のCrのドープが六方晶の含有量を低減させる可能性も示した。V/III比や成長温度などの結晶成長条件が、CrのGaNへのドーピング特性や結晶性に大きな影響を与えることがわかった。通常のGaNのMBE成長時に用いられる700℃で作製したc-GaCrNにおいては、Crの固溶度が0.2 %以下と低く、これ以上にCrをドープするとNaCl型CrNを析出することをXAFSによって明らかとした。一方、Cr濃度が0.2 %のc-GaCrNからはM-H曲線が明瞭なヒステリシスを示す室温での強磁性を観測した。

更なる固溶度の改善を目指し、低温成長を試みた。成長温度を540℃, 350℃と下げてゆくに従い、結晶性の悪化はみられるものの立方晶系を保っていることをRHEEDやXRDにて確認した。XAFS測定によって、成長温度を350℃として成長した場合にはCr濃度が6 %程度のc-GaCrNであっても、大部分のCr原子がGaサイトに置換した位置にあることを明らかにした。SQUIDによる磁化測定の結果から、成長温度を700℃として成長したc-GaCrNにはCr濃度が 0.3 %以上で(比較的低磁場下での)飽和磁化が殆ど無くなるのに対し、成長温度を350℃とした場合には6 %程度まで飽和磁化が残留することが分かった。また、低温で成長した場合には保磁力・残留磁化ともに小さい値となるような超常磁性的な磁化特性となることにも言及した。以上の議論から、第4章ではc-GaCrNなる新しいIII族窒化物希薄磁性半導体の創製を行い、固溶度の改善と相分離状態が磁化特性へ及ぼす影響を明らかにした。

第 5 章では、デバイスへの応用性に優れた Si(001)基板上に、ECR-MBE 法で GaCrN を作製し、これが主に h-GaCrN(0001)に配向した多結晶となることを明らかとした。また XAFS による局所構造解析から、Cr 濃度が 0.7 %の試料で Cr が Ga サイトを置換しており、多結晶であっても Cr 周りは単結晶同様の四面体配位を反映した電子状態となっていることがわかった。また、室温で単結晶と同様のヒステリシス曲線を描くとことを観測し、デバイス作製において有利な Si 基板上に作製した多結晶 GaCrN の磁性半導体としての有用性を示した。

第 6 章ではさらなる固溶度の改善を目的として、GaN への Cr 原子のデルタドープを試み、そのドーピング特性と局所構造を明らかとした。500℃および 350℃で成長したデルタドープ層において局所的に Cr 濃度の高い層を形成できることを SIMS で示した。また、デルタドープ層成長時に 700℃と 500℃の間で温度昇降を繰り返した試料では、NaCl 型 CrN のクラスターの散在したグラニューラ構造が形成されることを明らかとした。一方で、デルタドープ層の成長時の成長温度を 500℃もしくは 350℃に固定して作製した試料においては、Cr と Ga による微小でメタリックなクラスターが形成されることがわかった。

この結果を基に、Cr のデルタドープ時に活性窒素も同時に照射することで Cr-N の結合状態を作り出し、しかし NaCl 型の CrN とはならないような成長法を第 7 章で試みた。また同方法で GaN(0001)とのエピタキシャル成長における歪みによって、自然界では存在しない新規ハーフメタル材料の四面体配位 CrN の結晶成長を試み、その可能性を示した。

以上で述べたとおり、本研究では(In,Ga,Cr)N や c-GaCrN, 多結晶 GaCrN, Cr デルタドープ GaN, 四面体配位 CrN なるいずれも全く新しい III 族窒化物希薄磁性半導体を提案し創製することに成功し、その結晶成長技術を確立することを通じてスピントロニクス材料の新たな可能性を拓いた。

謝辞

本研究の遂行および本論文の作成にあたり、数多くの方々にご指導、ご協力いただきましたことを、厚く御礼申し上げます。

本研究は、大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻（産業科学研究所　量子機能科学部門　光・電子材料研究分野　朝日研究室）にて行ったものです。

本研究を進めるにあたり、素晴らしい研究の機会と環境を与えてくださり、終始厳しく暖かいご指導、ご鞭撻、叱咤激励を賜り、また本論文や海外雑誌投稿論文の校正などにも多大な時間を割いて下さいました朝日一教授に深い感謝の意を表します。また、研究に対する姿勢や、結晶成長や結晶工学の基礎、磁気物性の基礎、真空工学などの理論的背景をご教授下さり、実験結果の考察に対する適切な助言など、多くの時間を割いて丁寧にご指導賜りました長谷川繁彦准教授に心より感謝致します。光学測定や大型放射光施設を利用した実験において優れた研究の環境と多数の教示を与えてくださり、量子力学や群論などの研究を進める上での理論的背景をご教授頂き、実験結果の考察に対する適切な助言を下さいました江村修一助教に感謝致します。また、日頃の研究を進めるうえで多くの助言を頂き、測定技術や装置の使用法をご教授頂き、装置のメンテナンス等でもお世話になりました周逸凱助教に感謝します。

本論文の校閲に時間を割いていただき、適切なご助言を賜りました近藤正彦教授に心より感謝致します。また、博士学位論文公聴会や講義でご指導していただきました電気電子情報工学専攻量子電子デバイスコースの伊藤利道教授、森勇介教授、片山光浩教授、杉野隆教授、尾崎雅則教授、栖原敏明教授、谷口研二教授、森田清三教授、八木哲也教授、大森裕教授、斗内政吉教授、宮永憲明教授、西村博明教授に心より感謝致します。

21 世紀 COE の若手研究者海外派遣事業における共同研究で大変お世話になりましたドイツの Paul Drude 固体電子工学研究所の K. H. Ploog 教授、J. Herfort 博士、L. Perez 博士、橋本政彦博士をはじめとする同研究所の方々に心より感謝致します。また、本論文の Fig. 4.20 の XRD の逆格子マッピングは同研究所にて測定したものです。同測定において便宜を図って下さいました橋本博士に重ねて御礼申し上げます。

本研究で行った試料の測定は、多くの方のご協力を得て行っております。XRD 測定、分光光度計による透過・吸収測定、EPMA および SIMS による組成分析は産業科学研究所材料解析センターにて行いました。これらの測定において大変お世話になりました田中高紀氏に感謝致します。本論文で掲載しました TEM 像は、石丸学准教授(Fig. 4.18)、いわき明星大学の中田芳幸教授(Fig. 6.6)、石橋武氏(Fig. 6.5 ~ 6.7)に観察して頂いたものです。試料の作製と観察に多くの時間を割いて下さいましたお三方に心より感謝致します。なお、本研究での高分解能 XRD 測定は、産業科学研究所弘津研究室にて測定したものです。同測定の際にも便宜を図って下さいました石丸准教授に感謝致します。また、本論文の Fig. 4.9 の XRD の逆格子マッピングを測定して下さいました、川合研究室の柳田剛氏に感謝致します。また、蛍光 X 線分析で本研究の Cr 濃度の見積もりを行って下さった理学電機株式会社の山田康治郎氏、倉岡

正次氏に感謝致します。本研究の SQUID による磁化特性の測定は大阪大学超低温センターにて、産業科学研究所川合研究室および弘津研究室の方々に便宜を図って頂いて測定したものです。両研究室のスタッフの先生方ならびに研究室員の皆様に感謝致します。また、XAFS 測定の際に大変お世話になりました、JASRI の大渕博宣氏、Photon Factory の稲田康宏氏、京都大学の半田克巳博士に感謝致します。

本研究を進めるにあたって、多くの助言を頂き、英語のご指導や校正も頂いた Shanthi Subashchandran 博士、Daivasigamani Krishinamurthy 博士に感謝致します。

渡邊明子事務補佐員、菊本紀子事務補佐員には研究生活の身辺に渡ってお世話になり、研究をスムーズに進めることができました。感謝致します。

そして、研究を共に進め、多くの助言を頂いた共同研究者で卒業生の金武成博士、崔誠佑博士に心より深く感恩の意を表します。また、共同研究者で昼夜を問わず研究の苦労を分かち合い、多大な協力を頂いた卒業生の小林覚氏、在学生の廣村友紀君、徳田克彦君に感謝致します。研究の進め方や装置の使用法、メンテナンスの方法などを教えて下さいました先輩の藤原淳志氏、大角祐介氏、今田明範氏、田中浩之氏、西田聡佑氏に感謝致します。修士課程の 2 年間を共に過ごし、卒業した後も多くの刺激を与えて頂いた、同期の島田隆司氏、土井航氏、向井俊和氏、宗像宏典氏、山下剛司氏に感謝致します。さらに、研究を進めていく中で刺激を与え合い、またご協力も頂いた、後学で卒業生の内田夏苗さん、松野俊輔君、松本武君、藪内敦君、船越政行君、寺山正敏君、山内祥晃君、在学中の徐鐘旭さん、荒木啓輔君、小笹茂生君、丹保浩行君、早川智子さん、亀岡恒志君、高橋政寛君、田中裕輔君、本田裕也君に感謝致します。

末筆ながら、私の博士前期および後期課程の 5 年間の生活を支えて下さり、研究に没頭できる日々を与えて下さいました両親ならびに兄弟に深く感謝致します。

2008 年 2 月　木村重哉

研究業績

投稿論文

(第一著者論文)

1) S. Kimura, S. Shanthi, Y.K. Zhou, M.S. Kim, S. Kobayashi, S. Emura, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, S. Hasegawa and H. Asahi, **"Epitaxial growth of ferromagnetic cubic GaCrN on MgO substrate"** Jpn. J. Appl. Phys. 45 (1A) (2006) 76-78.

2) S. Kimura, S. Emura, H. Ofuchi, Y. Nakata, Y.K. Zhou, C.W. Choi, Y. Yamauchi, S. Hasegawa and H. Asahi, **"Cr atom alignment in Cr-delta-doped GaN"**, American Institute of Physics CP 882 (2007) 410-412.

3) S. Kimura, S. Emura, H. Ofuchi, Y. Zhou, S. Hasegawa and H. Asahi, **"Growth and Characterization of Ferromagnetic Cubic GaCrN: Structural and magnetic properties",** J. Cryst. Growth 301-302 (2007) 651-655.

4) S. Kimura, S. Emura, Y. Yamauchi, Y. K. Zhou, S. Hasegawa and H. Asahi, **"Low temperature molecular-beam epitaxy growth of cubic GaCrN",** J. Cryst. Growth 310 (2008) 40-46.

5) S. Kimura, S. Emura, K. Tokuda, Y. Hiromura, S. Hayakawa, Y.K. Zhou, S. Hasegawa and H. Asahi, **"Growth and characterization of InCrN and (In,Ga,Cr)N"**, Phys. Stat. Sol. (in press).

(その他の論文)

6) Y.K. Zhou, M.S. Kim, X.J. Li, S. Kimura, A. Kaneta, Y. Kawakami, Sg. Fujita, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, **"Optical properties of GaN-based magnetic semiconductors"**, J. Phys., Condens. Matter. 16 (48) (2004) S5743-S5748.

7) M.S. Kim, Y.K. Zhou, S. Kimura, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi , **"Magnetic, optical and transport properties of GaCrN-based ferromagnet / nonmagnet / ferromagnet trilayer structures"**, J. Cryst. Growth 273 (2005) 675-679.

8) H. Asahi, Y.K. Zhou, M.S. Kim, S. Emura, S. Shanthi, S. Kimura and S. Hasegawa, **"GaN-based diluted magnetic semiconductors for spintronics" (Invited)**, Inst. Phys. Conf. Ser.182 (2) (2005) 169-174.

9) X.J. Li, Y.K. Zhou, M. Kim, S. Kimura, N. Teraguchi, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, **"Magnetic and transport properties of ferromagnetic semiconductor GaDyN thin film,** "Chinese Phys. Lett. 22 (2) (2005) 463-465.

10) S. Shanthi, M. Hashimoto, Y.K. Zhou, S. Kimura, S. Emura, S. Hasegawa, N. Hasuike and H. Harima and H. Asahi, **"Strongly localized exciton luminescence in Cr doped GaN"**, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 092102-1 - 092102-3.

11) S. Shanthi, M. Hashimoto, Y.K. Zhou, S. Kimura, M. S. Kim, S. Emura, N. Hasuike and H. Harima, S. Hasegawa, M. Ishimaru, Y. Hirotsu and H. Asahi, **"Polymorphism in the ferromagnetic GaCrN diluted magnetic semiconductor Luminescence and structural investigations"**, J. Appl. Phys. 98 (2005) 013526-1 ~ 013526-8.

12) S.W. Choi, S. Emura, S. Kimura, M.S. Kim, Y.K. Zhou, N. Teraguchi, A. Suzuki, A. Yanase, and H. Asahi, **"Emission spectra from AlN and GaN doped with rare earth elements"**, J. Alloys and Compounds 408-412 (2006) 717-720.

13) S. Shanthi, S. Kimura, M.S. Kim, S. Kobayashi, Y.K. Zhou, S. Hasegawa and H. Asahi, **"Nature of deep level defects in GaCrN diluted magnetic semiconductor"**, Jpn. J. Appl. Phys. 45 (4B) (2006) 3522-3525.

14) S.W. Choi, Y. K. Zhou, M. S. Kim, S. Kimura, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, **"Ferromagnetism in short-period GaGdN/GaN superlattices grown by RF-MBE"**, Phys. Stat. Sol. (a) 203 (11) (2006) 2774-2777.

15) S. Kobayashi, S. Shanthi, S. Kimura, Y.K. Zhou, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, **"Molecular-beam epitaxy growth and characterization of ferromagnetic cubic GaCrN on GaAs substrate"**, J. Cryst. Growth 308 (1) (2007) 58-62.

16) Y.K. Zhou, S.W. Choi, S. Kimura, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi , **"High Gd concentration GaGdN grown at low temperatures"**, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism Manuscripts (in press).

国際学会発表

(本人発表分)

1) S. Kimura, Y.K. Zhou, M.S. Kim, X.J. Li, A. Kaneta, Y. Kawakami, Sg. Fujita, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, **"Optical characterization of new GaN-based ferromagnetic semiconductor GaCrN grown by molecular beam epitaxy"**, International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology 2003, December 8-9, 2003, Osaka, Japan, #P37, Abstracts p.76.

2) S. Kimura, S. Shanthi, Y.K. Zhou, M.S. Kim, S. Kobayashi, S. Emura, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, S. Hasegawa and H. Asahi, **"Epitaxial growth of ferromagnetic cubic GaCrN on MgO substrate"**, Fourth International Symposium on 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience", Toba, Japan, November 18-19, 2005, #P041, Proceedings pp.156-157.

3) S. Kimura, S. Kabayashi, Y. Zhou, S. Choi, S. Subashcandran, H. Ofuchi, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, **"Growth and Characterization of Ferromagnetic Cubic GaCrN"**, 14th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Tokyo, Japan, September 3-8, 2006, #TuB3-6, Abstracts #TuB3-6.

4) S. Kimura, S. Emura, H. Ofuchi, S. Shanthi, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, Y. K. Zhou, S. Hasegawa and H. Asahi, **"Growth and characterization of ferromagnetic cubic**

GaCrN", Sanken International Symposium on Nanoscience and Nanotechnology 2006 -Perspective on Interdisciplinary Nanobiology and Industrial Nanotechnology-, Osaka, September 19-20, 2006, Abstrcts #P02-B.

5) S. Kimura, S. Emura, Y.K. Zhou, S. Shanthi, Y. Yamauchi, Y. Hiromura, S. Hasegawa and H. Asahi, **"Growth and characterization of cubic GaCrN"**, International Symposium of Fifth 21st Century COE "Towards Creating New Industries Based on Inter-Nanoscience (ISCOE-2006)", Awaji, Hyogo, December 8-9, 2006, Abstracts pp.72-73.

6) S. Kimura, S. Emura, Y. Hiromura, Y.K. Zhou, S. Hasegawa and H. Asahi, **"Growth and characterization of InCrN and (In,Ga,Cr)N diluted magnetic semiconductors"**, 7th International Conference on Nitride Semiconductors, Las Vegas, Nevada, USA, September 16-21, 2007.

2